

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

**UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER**

VERTRETEN DURCH

H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

174. BAND, 4. HEFT

MIT 15 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 22. APRIL 1960)



**SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN**

1960

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die „Zeitschrift für analytische Chemie“ erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen“ selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie“ enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

**Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.**

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1 1/2 Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag

Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

J. F. Bergmann

München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 44 05 35

Band 174	Inhaltsverzeichnis	Heft 4
	Originalabhandlungen	Seite
OELSCHLÄGER, W., Spektralphotometrische Bestimmung sehr geringer Mengen Zinn in biologischen und anderen Materialien		241
ISSA, I. M., and R. M. ISSA, Polarographic Analysis. I. Polarography of Copper, Uranium, and Iron in Alkaline Solutions containing Triethanolamine. With 4 Figures in the Text		254
HAHN, F. L., Die Wertbestimmung von Zinkstaub		261
KONOPICKY, K., und W. SCHMIDT, Die Emissionserhöhung des Aluminium-Flammenspektrums durch Fluoridionen. Mit 3 Textabbildungen		262
MAJUMDAR, A. K., and C. P. SAVARIAR, O-Carboxyphenyl Azo Chromotropic Acid (Sodium Salt) as an Analytical Reagent. Part II. Spectrophotometric Determination of Thorium and Aluminium. With 6 Figures in the Text		269
ZAKI, M. R., and K. SHAKIR, Organic Azo-Dyes in Quantitative Analysis. I. Complexometric Titration of Thorium		274

Fortsetzung Seite 3

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Spektralphotometrische Bestimmung sehr geringer Mengen Zinn in biologischen und anderen Materialien

Von

W. OELSCHLÄGER

(Eingegangen am 11. Dezember 1959)

Über das Vorkommen von Zinn in Pflanze und Tier und über die biologische Bedeutung des Zinns weiß man wenig, was zu einem erheblichen Teil in der ungenauen Erfassung sehr kleiner Zinnmengen begründet sein dürfte. Aus diesem Grunde haben wir uns bemüht, eine Methode auszuarbeiten, mit der man sehr niedrige Zinngehalte bei relativ geringem Arbeitsaufwand noch genau bestimmen kann.

Die meisten organischen Reagentien, die mit Zinn gefärbte Verbindungen geben, sind für den hier in Betracht kommenden Zweck zu unempfindlich. Wir haben nur 2 Reagentien von ausreichender Empfindlichkeit gefunden, nämlich das von CLARK⁴ empfohlene Toluol-3,4-dithiol und das von LUKE⁸ vorgeschlagene Phenylfluoron. Beide Reagentien sind keineswegs für Zinn spezifisch, wie sich schon daraus ergibt, daß Phenylfluoron vorwiegend zur Germaniumbestimmung in Gebrauch ist. Man ist also gezwungen, vor der Zinnbestimmung störende Elemente zu beseitigen. Wie unten gezeigt werden soll, gelingt dies bei Phenylfluoron viel leichter als bei dem Dithiol, da bei Phenylfluoron die Störungen durch Fremdelemente von vornherein geringer sind. Phenylfluoron reagiert sowohl mit Zinn(IV) als auch mit Zinn(II). Nach der von uns ausgearbeiteten Methode ist die Erfassungsgrenze mit diesem Reagens höher als mit Dithiol, ferner ist die Reproduzierbarkeit wesentlich besser und schließlich ist die angefärbte Lösung selbst nach Tagen noch vollkommen klar, wenn sie Natriumlaurylsulfat als Schutzkolloid enthält. Die Phenylfluoronmethode hat sich zur Zinnbestimmung in synthetischen Lösungen, in biologischem Material, in Böden, im Wasser usw. bestens bewährt. Wir berichten im folgenden zunächst kurz über die Versuche mit der Dithiolmethode und dann ausführlich über die Ausarbeitung des Phenylfluoronverfahrens und seine Anwendbarkeit.

Versuchsteil

Zinnbestimmung mit Toluol-3, 4-dithiol

Das Reagens gibt außer mit Zinn auch mit Bi, Cu, Ni, Co, Ag, Hg, Pb, Cd, As, Sb und Mo Farbreaktionen. Die Trennung von den störenden Elementen wird meist mit der Destillationsmethode durchgeführt, wobei zunächst Arsen und Antimon

mit Salzsäure und hernach Zinn mit Bromwasserstoffsäure als Zinn(IV)-bromid überdestilliert werden. Hierbei gehen jedoch nach den Angaben von BLJUM u. SYRJANOVA¹ außer Ge und Se auch Tl, Bi, Te und Mo in einer Menge von 1–5% mit in das Destillat. Von diesen Elementen stört am meisten Molybdän; bereits 1 µg gibt eine grünlich gefärbte Mo-Dithiolverbindung und täuscht in dieser Größenordnung schon eine beachtliche Zinnmenge vor (Tab. 1). Außerdem ist das Destillationsverfahren sehr langwierig und liefert selbst bei Anwendung einer reinen, sehr wenig Zinn enthaltenden Lösung äußerst unbefriedigende Ergebnisse. Aus diesem Grunde versuchten wir, anstelle der Destillation das Zinn durch Extraktion von den die colorimetrische Bestimmung mit Dithiol störenden Kationen abzutrennen. Als absolut ungeeignet erwies sich die zur Untersuchung des Zinngehaltes in Lebensmitteln von CHEFTEL u. Mitarb.³ empfohlene Extraktion der schwach sauren Lösung mit Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff. Mit dieser Methode wird nämlich der Hauptteil der störenden Elemente, und von diesen besonders Molybdän, das nahezu in sämtlichen biologischen Substanzen enthalten ist, nicht entfernt.

Aus Tab. 1 ersieht man, daß die Zinnbestimmung mit Dithiol bereits von kleinen Mo-Mengen beeinflusst wird. Demgegenüber ist die durch die gleiche Kupfermenge hervorgerufene Störung wesentlich geringer. Da jedoch der Cu-Gehalt

Tabelle 1. Störung der Zinnbestimmung mit Dithiol durch Molybdän und Kupfer
Ausführung der Versuche in salzsaurer Lösung

Mo-Zugabe µg	vorgetäuschte Sn-Menge µg	Cu-Zugabe µg	vorgetäuschte Sn-Menge µg
1	0,8	5	1,6
2	1,9	10	3,0
5	4,5	30	8,0
10	8,5	50	12,1
15	13,0	70	15,8
20	18,0	100	20,0

in biologischen Substanzen gewöhnlich beträchtlich höher ist als der an Molybdän, kann die nach dem Anfärben vorge-täuschte Zinnmenge ebenfalls sehr beachtlich sein, wenn zuvor nicht das Kupfer abgetrennt wird. Durch nur 10 µg Kupfer entsteht in schwefelsaurer Lösung nach dem Anfärben mit Dithiol eine Trübung durch ausfallendes Kupferdithiol (als Gel), während man in salzsaurer Lösung selbst bei 10facher Kupfermenge eine klare Lösung (als Sol) erhält.

Als ungeeignet erwiesen sich ferner die Methoden von DICKINSON u. HOLT⁵ sowie diejenige von WYATT¹⁰, bei welchen zur Abtrennung von Kupfer bzw. nach WYATT außerdem noch von AsV und SbV Diäthylammoniumdiäthylthiocarbaminat verwandt wird. Auch hierbei werden einige mit Dithiol reagierende Metalle nicht entfernt.

Wir versuchten nun, die störenden Elemente mit Thioglykolsäure-β-amino-naphthalid (Thionalid) abzutrennen. Mit diesem Reagens werden nach Literaturangaben in mineral-saurer Lösung neben Zinn quantitativ die schwerlösliche Sulfide bildenden Metalle Cu, Ag, Au, Hg, As, Sb, Bi, Pt, Pd und Ru gefällt. Die Erfassungsgrenze bei Zinn liegt bei 0,08 µg/ml. Den sich bildenden Zinn-Thionalid-komplex extrahierten wir mit Amylalkohol, dampften das Lösungsmittel auf dem Wasserbad ab und färbten nach Aufnehmen mit konz. Schwefelsäure und Oxydation der organischen Substanz mit Wasserstoffperoxyd die klare Lösung mit Dithiol an. Aufgrund zahlreicher Untersuchungen ergab sich, daß selbst aus reinen Zinnlösungen und unter den günstigsten von uns ermittelten Bedingungen hiermit stets 10–15% Zinn zu wenig wiedergefunden werden. Ferner fanden wir, daß in mineral-saurer Lösung außer den in der Literatur angegebenen Elementen auch Molybdän mit Thionalid einen Komplex bildet; dieser ist rötlichgelb gefärbt.

Auch Versuche mit Pyrrolidindithiocarbamat führten nicht zum Ziel. Entgegen den Angaben in der Literatur, wonach Zinn quantitativ mit dem obigen Reagens und Chloroform aus schwach saurer Lösung extrahierbar wäre, fanden wir nach Anwendung der von einigen Autoren empfohlenen Methode von STETTER u. EXLER⁹, die hauptsächlich zum Anreichern der Spurenelemente für die Spektralanalyse dient, selbst in reinen Zinnlösungen Minuswerte von etwa 10% Zinn. Außerdem gelang es nicht, andere, die Farbreaktion mit Dithiol störenden Elemente durch Extraktion bei verschiedenen pH-Werten vollständig abzutrennen.

Zinnbestimmung mit Phenylfluoron

Gegenüber Dithiol ist Phenylfluoron zur Bestimmung sehr kleiner Zinnmengen wesentlich besser geeignet.

Einfluß von Fremdelementen. Um den Einfluß verschiedener Elemente auf die Zinnbestimmung mit Phenylfluoron zu prüfen, gaben wir in Neubauer-Veraschungsschalen 5 ml einer 10 µg Zinn und 1 ml konz. Schwefelsäure enthaltenden Lösung, sowie die in Tab.2 stehenden Fremdelemente in den dort angegebenen Mengen zu und dampften die wäßrigen Lösungen auf dem Wasserbad ab. Nach Zugabe von 15 Tropfen 30%igem Wasserstoffperoxyd wurden die Schalen 30 min bei 120° C in den Trockenschrank gebracht, hierauf wurde 0,1 g Hydroxylaminsulfat zugegeben und nach weiteren 30 min Stehen der Schale im Trockenschrank und Überspülen in 25 ml-Meßkolben mit Phenylfluoron angefärbt (siehe Arbeitsvorschrift).

Tabelle 2. *Einfluß verschiedener Elemente auf die Zinnbestimmung mit Phenylfluoron bei Anwendung von 10 µg Zinn und Durchführung der Analyse wie oben beschrieben*

Fremdelement	Menge mg	gefunden Zinn µg	Fremdelement	Menge mg	gefunden Zinn µg
HgII	0,5	9,9	ZrIV	0,5	10,1
ZnII	0,5	10,0	CeIV	0,5	10,0
CdII	0,5	10,0	PtIV	0,1	10,2
BeII	0,5	9,8	AsV	0,5	10,1
CuII	0,5	10,1	VV	0,5	10,0
NiII	0,5	10,0	MoVI	0,5	18,1
CoII	0,5	10,0	WVI	0,5	14,9
PbII	0,5	10,1	F	0,5	9,9
MnII	0,5	10,0	NaCl	50	9,5
AlIII	0,5	10,0	(NH ₄) ₂ HPO ₄	50	9,8
FeIII	0,5	10,4	KCl	50	9,6
CrIII	0,5	10,2	MgSO ₄ · 7 H ₂ O	50	9,9
TiIV	0,5	10,3			

Wie man aus Tab.2 ersehen kann, stören nach Durchführung des obigen Analysenganges von den aufgezeigten Elementen vor allem Mo und W sowie zu einem geringen Teil Fe^{III} und Cl⁻. Während jedoch durch 20 µg Mo bei Anwendung von Dithiol etwa 18 µg Zinn vorgetäuscht werden (Tab.1), fanden wir bei Benutzung von Phenylfluoron eine vorgetäuschte Zinnmenge von nur 0,5 µg; durch 50 µg bzw. 100 µg Mo werden etwa 1,2 bzw. 2,3 µg Sn vorgetäuscht. Bei der unten beschriebenen

Fällung der Analysenlösung mit Phosphat und Fe^{III} wird Molybdän nur zu einem geringen Teil mitgerissen. Die Störung durch Wolfram, das größtenteils in den Niederschlag geht, ist bei der Untersuchung biologischer Substanzen ohne Belang, weil W in diesen Materialien höchstens in sehr geringen Mengen enthalten ist. Fe^{III} stört erst ab 200 μg ; diese Menge ist jedoch in der zu extrahierenden Lösung nicht enthalten. Eine Beeinträchtigung der Analysengenauigkeit durch Chlorid erfolgt nicht, weil dieses durch die Esterextraktion abgetrennt wird. Außerdem würde der größte Teil durch die heiße konz. Schwefelsäure (120°C) als Chlorwasserstoff entweichen. Dasselbe gilt für Fluorid, das in saurer Lösung auf den Zinnphenylfluoronkomplex einwirkt. Bei Zugabe von 500 μg Fluor zu 10 μg Zinn und darauffolgendem Anfärben wurden im Gegensatz zu dem F-Versuch der Tab. 2 nur noch 9,4 μg gefunden.

Abtrennung von Störelementen. Zur Trennung des Zinns von den meisten der störenden Elemente geben wir zu der sauren Lösung Thiocyanat, das sowohl mit Zinn(II) als auch mit Zinn(IV) Verbindungen gibt, die sich leicht mit Essigsäureäthylester extrahieren lassen. Durch weitere Zugabe von Ascorbinsäure zu der sauren Lösung isolieren wir Eisen von Zinn; hierdurch wird die dunkelrot gefärbte Eisen(III)-thiocyanatverbindung sofort zu farblosem Eisen(II) reduziert. Dadurch gelangen selbst bei Anwesenheit relativ großer Eisenmengen nicht mehr als 30–35 μg in den Esterextrakt; der Ester ist dabei schwach rosa gefärbt.

Die Extraktion darf nicht in zu schwach salzsaure Lösung durchgeführt werden (weniger als 0,25 n), weil andernfalls ein Niederschlag durch Hydrolyse gebildet wird. Von Nachteil ist jedoch auch eine zu stark saure Lösung, da sich andernfalls der Essigester zu einem beträchtlichen Teil mit der wäßrigen Lösung mischt und dadurch das Zinn unvollständig isoliert wird. Das Arbeiten in stark salzsaure Lösung hat ferner den Nachteil, daß dadurch die Reduktion von Fe^{III} zu Fe^{II} mit Ascorbinsäure langsamer und unvollständiger erfolgt und schließlich, daß durch steigenden Säuregrad entsprechend mehr Thiocyansäure (nicht das Salz) mit dem Ester extrahiert und dadurch der Aufschluß des eingedampften Extraktes erschwert wird. Die in den Ester gehende HSCN -Menge erhöht sich bei gleichbleibendem Säuregrad außerdem noch durch steigenden KSCN -Gehalt. Als günstige Konzentration für die quantitative Extraktion des Zinns ergab sich für Salzsäure eine Normalität von etwa 0,5 und für Kaliumthiocyanat eine solche von etwa 0,15. Ferner muß die Extraktion mit Essigsäureäthylester dreimal durchgeführt werden, um das Zinn quantitativ zu extrahieren.

Wie aus den Untersuchungen von Bock² hervorgeht, bilden neben Zinn und Eisen(III) auch Cr, Zr, Hf, Be, Zn, Co, Al, Sc, Ga, In, Ti, Mo, V, Rh, U, Hg, Cd und Cu Thiocyanate, die ebenfalls in den Esterextrakt

gehen. Um nun die Hauptmenge dieser sowie anderer in biologischen Substanzen enthaltener Elemente abzutrennen, fällen wir Zinn mit Phosphat und Eisen(III) in acetathaltiger Lösung aus. Dadurch gehen selbst die geringsten Mengen Zinn, das sowohl mit Phosphat als auch mit Acetat ausgefällt werden kann, in den aus Eisen(III)-phosphat und basischem Eisen(III)-acetat bestehenden Niederschlag, der für sehr geringe Zinnmengen als „Sammler“ wirkt.

Phenylfluoronlösung. Die von LUKE⁸ zum Anfärben empfohlene alkalische Phenylfluoronlösung zersetzt sich relativ schnell und muß daher jeweils frisch hergestellt werden. Wie sich aus unseren Untersuchungen jedoch ergab und aus Tab. 3 zu ersehen ist, kann dieses Reagens tagelang verwendet werden, wenn nach Lösen des Phenylfluorons in verdünnter Natronlauge Natriumlaurylsulfat zugegeben und dann diese Lösung mit Schwefelsäure angesäuert wird. Ohne Zugabe eines Schutzkolloids, wofür sich nach unseren Untersuchungen Natriumlaurylsulfat am besten eignet, fällt beim Ansäuern Phenylfluoron wieder aus.

Tabelle 3. *Einfluß der Zeit auf verschieden hergestellte Phenylfluoronlösungen hinsichtlich ihrer Zersetzung*
Angewandt 25 µg Zinn

Vers. Nr.	Wiedergef. Zinnmengen in µg nach Anfärben in versch. Zeitabständen								
	sofort	30 min	1 Std	2 Std	4 Std	8 Std	24 Std	3 Tage	6 Tage
1	23,3	22,2	21,8	21,2	19,8	17,6	5,3	0	0
2	24,0	22,4	21,3	20,4	18,6	16,1	3,5	0	0
3	25,0	25,1	24,9	25,2	24,9	25,0	24,9	25,0	25,2
4	24,4	24,4	24,3	24,1	24,5	24,5	24,2	24,6	24,6
5	23,5	23,3	23,4	23,4	23,4	23,4	23,7	23,6	23,7

Bei den in Tab. 3 gezeigten Versuchen zeigt der erste die Abnahme der Wirksamkeit der alkalischen Phenylfluoronlösung. Hierzu wurde 0,03 g Phenylfluoron in 5 ml 2%iger Natronlauge gelöst, diese Lösung mit Wasser bis auf 100 ml aufgefüllt und mit 5 ml dieser Lösung 25 µg Zinn (enthaltend 1 ml konz. Schwefelsäure) nach vorheriger Zugabe von 5 ml 1,5%iger Natriumlaurylsulfatlösung in einem 25 ml-Meßkolben angefärbt. Der Versuch 2 unterscheidet sich von Versuch 1 dadurch, daß zur Herstellung der Reagenslösung anstelle von Wasser eine 1,5%ige Na-Laurylsulfatlösung benutzt und hiermit 25 µg Zinn angefärbt wurden. Für die Versuche 3, 4 und 5 wurden die Reagenslösungen wie die des Versuchs 2 hergestellt, wobei jedoch vor dem Auffüllen der 100 ml-Meßkolben mit der Na-Laurylsulfatlösung noch 0,5–2,0–5,0 ml konz. Schwefelsäure zugegeben wurden. Von sämtlichen Reagenslösungen wurden zum Anfärben 5 ml verwendet und nach 2stündigem Stehen gegen die 0-Lösungen gemessen. Hierzu wurden neben 5 ml der für den Versuch 3 benutzten Reagenslösung noch 1 ml konz. Schwefelsäure (zur Erlangung derselben Säurekonzentration) in den 25 ml-Meßkolben zugegeben und hierauf der Meßkolben mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

Wie man aus den Versuchen der Tab. 3 ersieht, wird Phenylfluoron in alkalischer Lösung relativ schnell zersetzt (Versuch 1). Dieser Vorgang wird sogar noch etwas beschleunigt, wenn man anstelle von Wasser

Natriumlaurylsulfatlösung (Versuch 2) zugibt. Demgegenüber ist die Haltbarkeit des Phenylfluorons in schwach schwefelsaurer und laurylsulfathaltiger Lösung tagelang sehr gut. Die zum Anfärben benutzten orangeroten Lösungen der Versuche 3, 4 und 5 zeigten allmählich eine etwas dunklere orangerote Farbe. Selbst nach einigen Tagen wurde dieselbe Durchlässigkeit in Prozent gegen eine mit derselben Phenylfluoronlösung angefärbte Null-Lösung gemessen. Die etwas geringeren Farbintensitäten der Lösungen der Versuche 4 und vor allem 5 gegenüber der Lösung des Versuchs 3 kommt von den unterschiedlichen Schwefelsäurekonzentrationen.

Einfluß der Schwefelsäurekonzentration. Um diesen Einfluß zu zeigen, wurden in 25 ml-Meßkolben steigende Schwefelsäuremengen sowie jeweils 10 μg Zinn und 5 ml 1,5%ige Natriumlaurylsulfatlösung zugegeben und hierauf mit frisch hergestellter 0,03%iger schwach alkalischer Phenylfluoronlösung angefärbt. Der Versuch mit 1,0 ml konz. Schwefelsäure wurde als 10,0 μg Eichpunkt gewählt.

Wie man aus der Tab.4 ersieht, nimmt die Farbintensität der Zinnphenylfluoronverbindung durch steigenden Schwefelsäuregehalt beachtlich ab. Es ist daher wichtig, daß in die Lösungen zur Aufstellung der Eichkurve und in die Probelösungen stets dieselbe Schwefelsäuremenge gebracht wird.

Tabelle 4. *Einfluß der Schwefelsäurekonzentration auf die Farbintensität der Zinnphenylfluorverbindung*

Angewandt 10 μg Zinn

konz. H_2SO_4 ml	gefunden Sn μg
0,5	11,3
1,0	10,0
1,5	8,2
2,0	6,4

Für die weiteren Versuche wurde die Reagenslösung des Versuchs 3, Tab.3 benutzt. Bei deren Herstellung ist es sehr wichtig, daß das Lösen von Phenylfluoron in der verdünnten Natronlauge sehr schnell durchgeführt wird. Um diesen Einfluß auf die Farbintensität zu zeigen, haben wir jeweils 30 mg Phenylfluoron mit 5 ml 2%iger Natronlauge 1 min, 2 min und 5 min geschüttelt, hierauf die Lösungen sofort mit 0,5 ml konz. Schwefelsäure angesäuert und mit 1,5%iger Natriumlaurylsulfatlösung bis auf

100 ml aufgefüllt. Nach Anfärben von jeweils 25 μg Zinn mit diesen Lösungen ergaben sich beim Messen folgende Werte in prozentiger Durchlässigkeit: 15,9—18,0—25,8.

Einfluß der Zeit. Bei der Bildung der größten Farbintensität des Zinnphenylfluoronkomplexes spielt die Zeit, wie man aus Tab.5 ersieht, eine wesentliche Rolle. Die Messung darf demnach frühestens 1,5 Std nach dem Anfärben erfolgen.

Wahl der Wellenlänge. Die Empfindlichkeit der Bestimmung wird noch wesentlich erhöht, wenn man die Messung nicht bei der Wellenlänge 510 nm⁸, sondern bei 500 nm durchführt (Tab.6).

Zerstörung der Reste an Extraktionsmittel. Den nach der Extraktion mit Ester eingedampften und mit konz. Schwefelsäure aufgenommenen

Rückstand oxydieren wir mit 30%igem Wasserstoffperoxyd. Hierauf kommen die Porzellanschalen 30 min bei 120°C in den Trockenschrank. Nach Anfärben des farblosen Aufschlusses mit Phenylfluoron zeigte sich

Tabelle 5. *Einfluß der Zeit auf die Farbintensität der Zinnphenylfluoronverbindung — gemessen bei 500 nm*

	Zeit der Messung nach dem Anfärben									
	2 min	5 min	10 min	15 min	30 min	1 Std	1,5 Std	2 Std	4 Std	8 Std
Durchlässigkeit in Prozent	83,0	69,5	55,8	48,5	40,8	37,9	37,2	37,3	37,1	37,2

nun, daß die Farbintensität wesentlich intensiver war als bei einer ebenso behandelten Probe, bei der jedoch kein Wasserstoffperoxyd zugegeben wurde. Eingehende Untersuchungen ergaben, daß die Ursache hierfür in der Bildung von Peroxysäuren zu suchen ist, die bei der Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf die heiße konz. Schwefelsäure neben Ozon entstehen. Diese Säuren bilden mit Phenylfluoron eine ähnlichgefärbte Verbindung wie Zinn. Diese Stör-

Tabelle 6. *Absorption der Zinnphenylfluoronverbindung bei verschiedenen Wellenlängen, gemessen gegen die Nulllösung*

Wellenlänge nm	Durchlässigkeit %	Wellenlänge nm	Durchlässigkeit %
450	100	495	21,2
460	76,8	500	18,9
470	52,2	505	19,6
480	41,8	510	24,8
490	27,7	520	41,2

wirkung kann beseitigt werden durch Zugabe von dem in konz. Schwefelsäure sehr leicht löslichen Hydroxylaminsulfat zu der oxydierten, heißen, farblosen Aufschlußlösung. Sämtliche anderen von uns untersuchten Reduktionsmittel eigneten sich hier für nicht. Da Hydroxylaminsulfat trotz Anwendung des Reinheitsgrades pro analysi meist mit einer sehr geringen Zinnmenge verunreinigt ist und außerdem das störende Sulfation enthält, muß man auch zu den Lösungen zur Aufstellung der Eichkurve dieselbe Menge dieses Salzes zugeben.

Veraschung

Bei den auf Zinn zu untersuchenden Proben muß daran gedacht werden, daß sich bei trockener Veraschung schwer lösliche Zinnoxidhydrate bzw. bei hohen Veraschungstemperaturen unlösliches Zinndioxyd bilden. Aus diesem Grunde wird in der Literatur zum Teil empfohlen, die trocken veraschte Probe mit Ätznatron zu schmelzen, was jedoch JANTSCH⁷ ablehnt, weil durch die großen Mengen Alkalisalze beachtliche Störungen bei der Isolierung des Zinns durch Destillation auftreten und weil es

daher auch nicht nur annähernd gelingen würde, brauchbare Ergebnisse zu erzielen. Die am häufigsten angewandte Veraschungsart — vor allem für Konserven — ist der nasse Aufschluß mit konz. Schwefel- und Salpetersäure. Um nun aber noch die sehr geringen Zinnmengen zu erfassen, wie z. B. die in biologischen Substanzen enthaltenen natürlichen Zinngehalte (Tab. 10), muß für die Veraschung eine relativ große Substanzmenge angewandt werden, was neben einem beträchtlichen Material- vor allem einen sehr erheblichen Arbeitsaufwand bedingt. Hinzu kommt, daß sowohl bei der hierfür notwendigen Zerkleinerung der Proben mit einer hochoffenen Mühle durch die Messer als auch durch die erheblichen Säuremengen (in der für den Aufschluß angewandten Menge fanden wir $2,2 \mu\text{g Sn}$) Spuren von Zinn in die Lösung gelangen können. Aus diesem Grunde versuchten wir, ob und unter welchen Bedingungen eine trockene Veraschung zu befriedigenden Ergebnissen führt.

Bei dem folgenden Versuch gaben wir in Porzellanschalen $10 \mu\text{g}$ Zinn(II) und 5 ml 5 n Salzsäure, dampften die Lösungen auf dem Wasserbad bis zur Trockne ab, brachten die Schalen in einen kalten Muffelofen und entnahmen sie nach Anheizen des Ofens bei 200°C , 300°C , 400°C , 500°C , 600°C , 700°C und 800°C . Nach Aufnehmen der Rückstände mit 1 ml konz. Schwefelsäure und Zugabe von 15 Tropfen 30%igem Wasserstoffperoxyd brachten wir die Schalen 30 min bei 120°C in den Trockenschrank, gaben hierauf 0,1 g Hydroxylaminsulfat zu und färbten nach weiteren 30 min Stehen der Schalen im Trockenschrank und Überspülen der Lösungen in 25 ml-Meßkolben an.

Tabelle 7. *Einfluß der Veraschungstemperatur auf die Bildung unlöslicher Zinnverbindungen bei Anwendung von $10 \mu\text{g}$ Zinn als Zinn(II)-chlorid*

Veraschungstemperatur $^\circ\text{C}$	gefunden Zinn μg
Zimmertemperatur	10,0
200	10,1
300	10,0
400	9,8
500	9,2
600	8,2
700	4,9
800	2,4

Wie man aus Tab. 7 erkennt, werden die für die Untersuchung angewandten $10 \mu\text{g}$ Zinn bis zu einer Veraschungstemperatur von 300°C wiedergefunden; bei 400°C beträgt die zu wenig gefundene Zinnmenge 2%; bei 500°C 8% und bei noch höheren Temperaturen entsprechend mehr. Außerdem ersieht man aus diesem Versuch, daß selbst nach Abdampfen einer zinnhaltigen salzsauren Lösung bis zur Trockne kein Zinn verlorengeht, d. h., daß während der Versuchsdauer Sn^{II} durch Luft-

sauerstoff in salzsaurer Lösung nicht in wahrnehmbarer Menge zu Sn^{IV} oxydiert wird, welches dann als Zinn(IV)-chlorid entweichen könnte.

Die folgenden Veraschungsversuche führten wir mit Sellerieblättern durch, die mit einem zinnhaltigen Präparat gespritzt worden waren.

Die Einwaage betrug bei allen Proben 20 g. Die trockene Veraschung erfolgte nach der unten stehenden Arbeitsvorschrift. Für die nasse Veraschung wurde die feinst gemahlene Probe mit 200 ml konz. Salpetersäure und 20 ml konz. Schwefelsäure versetzt. Dann wurde die Probe nach etwa 15stündigem Stehen bei Zimmer-

temperatur ungefähr 6 Std unter Rückfluß gekocht, die Salpetersäure abgedampft und die schwefelsaure Lösung solange mit 30%igem Wasserstoffperoxyd behandelt, bis keine Verkohlungs mehr eintrat. Das Schmelzen der bei 400°C gewonnenen Asche mit 5 g Ätznatron wurde in Nickelschalen durchgeführt.

Wie Tab. 8 zeigt, ist es keineswegs erforderlich, die Probe naß zu veraschen bzw. nach trockener Veraschung den Rückstand noch zusätzlich mit Ätznatron zu schmelzen. Während bei den Versuchen der Tab. 7 bei höheren Temperaturen ein sehr erheblicher Teil des Zinns in unlösliche Form überführt wurde, ersieht man aus Tab. 8, daß selbst nach mehrstündigem Erhitzen der Probe auf helle Rotglut (800°C) diese Menge nur etwa 10% beträgt. Der nach nasser Veraschung etwas niedriger gefundene

Tabelle 8. *Einfluß verschiedener Veraschungsarten und Veraschungstemperaturen auf die Bildung unlöslicher Zinnverbindungen*

Einwaage jeweils 20 g Sellerieblätter. Anzahl der Versuche je 4

Veraschungs- temperatur °C	Art der Veraschung	Veraschungs- dauer Std	gefunden Zinn µg/100 g
400	Muffelofen	15	275
500	Muffelofen	12	276
600	Muffelofen	8	265
800	Muffelofen	3	250
400	Muffelofen + 5g NaOH	15	263
	H ₂ SO ₄ + HNO ₃ + H ₂ O ₂		265

Zinngehalt kann davon herrühren, daß durch die oxydierenden Säuren und durch das in sämtlichen biologischen Substanzen enthaltene Chlorid eine geringe Menge als Zinn(IV)-chlorid entwichen ist. Der Aufschluß von Zinnstein mit Alkalihydroxyd gelingt nur schwer. Leichter kommt man zum Ziel, wenn man die Schmelze mit etwas Kohle⁶ versetzt, die bei niedriger Veraschungstemperatur stets zu einem gewissen Teil in der Asche enthalten ist. Durch das sich bildende Kohlendioxyd spritzt die Alkalischmelze jedoch etwas, wodurch ein geringer Zinnverlust entstehen kann.

Aufgrund dieser Versuche ist die trockene Veraschung bei 450°C bis 600°C unbedingt der nassen und der Behandlung der Asche mit Alkalihydroxyd vorzuziehen, und zwar weil einmal exaktere Werte erhalten werden und außerdem vor allem ein wesentlich geringerer Arbeitsaufwand erforderlich ist. Dabei ist es sehr wichtig, daß der Schieber im Abzugsrohr des Muffelofens ganz geschlossen wird und außerdem die Muffelofentüre erst nach einigen Stunden geöffnet werden darf, weil andernfalls die Proben wegen zu großer Luftzufuhr aufglühen und eine Temperatur von etwa 750°C erreichen, obwohl das am Muffelofen sich befindliche Meßinstrument eine Temperatur von nur 450°C anzeigt.

Ausführung der Zinnbestimmung

Reagentien. In 1 l unseres dest. Wassers fanden wir $1,6\mu\text{g}$ Zinn; es war daher nicht erforderlich, bidest. Wasser zu verwenden. Es dürfte sich aber in jedem Fall empfehlen, das verwendete Wasser auf seinen Zinngehalt zu prüfen. Für die Analyse genügen Ammoniak und Salzsäure mit dem Reinheitsgrad pro analysi. In 100 ml der konz. Lösungen fanden wir $0\mu\text{g}$ bzw. $0,1\mu\text{g}$ Zinn.

1. *1,5%ige Natriumlaurylsulfatlösung.* 15 g Natriumlaurylsulfat werden in 1 l Wasser unter Erwärmen auf $50-80^\circ\text{C}$ gelöst, dann wird die noch heiße Lösung durch ein Hartfilter filtriert. Bei stärkerem Abkühlen der Lösung (im Winter) kann die zunächst klare Lösung durch zum Teil ausfallendes Na-Laurylsulfat etwas trübe werden, was sich jedoch durch gelindes Erwärmen wieder beheben läßt.

2. *0,03%ige Phenylfluoridlösung.* 60 mg Phenylfluorid bringt man in einen auf einem 200 ml-Meßkolben sitzenden Trichter, dessen Hals bis nahezu auf den Boden des Meßkolbens reicht. Hierzu gibt man 10 ml 2%ige Natronlauge, mit der man sowohl das am Uhrgläschen als auch am Trichterhals haftende Phenylfluorid abspült. Dann schüttelt man sofort 1 min (nicht länger!), gibt 1 ml konz. Schwefelsäure zu, schüttelt um und füllt mit 1,5%iger Na-Laurylsulfatlösung bis zur Marke auf.

3. *Standardlösung.* 0,3802 g Zinn(II)-chlorid ($\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) bringt man in einen 1000 ml-Meßkolben, gibt 500–600 ml Wasser sowie 100 ml konz. Schwefelsäure unter Umschütteln zu und füllt, nachdem die Lösung Zimmertemperatur erreicht hat, mit Wasser bis zur Marke auf. 1 ml enthält $200\mu\text{g}$ Zinn. Von dieser Lösung pipettiert man 10 ml in einen 1000 ml-Meßkolben, gibt 500–600 ml Wasser, sowie 100 ml konz. Schwefelsäure unter Umschütteln zu und füllt mit Wasser bis zur Marke auf (1 ml entspricht dann $2\mu\text{g}$ Zinn und enthält 0,1 ml konz. Schwefelsäure).

Außerdem werden benötigt ungefähr 6 n Salzsäure, 5%ige sek. Ammoniumphosphatlösung, 2%ige Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung, 1%ige Natriumacetatlösung, 10%ige Kaliumthiocyanatlösung.

Bestimmung. Zur Feststellung des natürlichen Zinngehaltes in biologischen Substanzen werden 30–40 g eingewogen. Von Konserven usw. nimmt man je nach dem zu erwartenden Gehalt entsprechend weniger.

Die Probe bringt man vorteilhaft über Nacht bei $450-500^\circ\text{C}$ in den Muffelofen, wobei zur Verhütung des Aufglühens der Schieber im Abzugsrohr des Muffelofens geschlossen sein muß und die Muffelentüre frühestens nach 5 Std geöffnet werden darf. Der in einer Veraschungsschale befindliche Rückstand wird mit etwa 20 ml 6 n Salzsäure aufgenommen. Man bedeckt die Schale mit einem Uhrglas, stellt 15 min auf das siedende Wasserbad, gibt etwa 30 ml Wasser zu und filtriert die heiße Lösung in einen 100 ml-Meßkolben. Nach dem Auswaschen des Filtrerrückstandes mit heißem Wasser bringt man diesen samt Filter in die Veraschungsschale, die man dann einige Stunden in dem Muffelofen bei 450°C beläßt. Die weitere Behandlung geschieht wie oben, nur nimmt man mit etwa 10 ml 6 n Salzsäure auf und gibt vor dem Filtrieren in den 100 ml-Meßkolben nur etwa 20 ml Wasser zu. Nach gründlichem Auswaschen der Schale und des Filtrerrückstandes mit heißem Wasser wird der Meßkolben mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

Bei kiesel säurereichen Proben (Heu, Gräser) wird die nach dem 2. Veraschen und im Filtrerrückstand befindliche Kieselsäure in einer Platinschale mit Flußsäure auf dem Wasserbad abgeraucht. Der Rückstand wird 3 mal mit je etwa 5 ml konz. Salzsäure jeweils bis zur Trockne eingedampft, hierauf mit etwas verdünnter Salzsäure aufgenommen und die Lösung in den 100 ml-Meßkolben filtriert.

Man pipettiert 50 ml Lösung in ein 100 ml-Zentrifugenglas, gibt 2 ml 2%ige Eisen(III)-ammoniumsulfat- und 1 ml 5%ige sek. Ammoniumphosphatlösung zu

und versetzt dann mit konz. Ammoniak tropfenweise solange, bis eine schwache Trübung durch eben ausfallendes Eisen(III)-phosphat auftritt. Hierauf wird mit 2 n Salzsäure geklärt. Nach Zugabe einiger gehäufte Spatelspitzen Natriumacetat und Umrühren mit einem Glasstab soll die Lösung einen pH -Wert zwischen 4–5 erreichen (mit Indikatorpapier prüfen und nötigenfalls noch etwas Acetat zugeben). Dann wird der Glasstab mit Wasser abgespült und das Zentrifugenglas in ein 600 ml-Becherglas gebracht, das zu etwa $\frac{1}{3}$ mit Wasser gefüllt und mit Siedesteinchen versehen ist. Nach 20 min langem Stehen in dem zum Sieden erhitzten Wasserbad bringt man das Zentrifugenglas für etwa 20 min bei 3000 Umdrehungen/min in die Zentrifuge und saugt die überstehende Lösung durch ein unten sehr dünn ausgezogenes und umgebogenes Glasrohr mit einer Wasserstrahlpumpe ab. Dann gibt man mit der Spritzflasche mit kräftigem Strahl ungefähr 20 ml heiße, etwa 1%ige Natriumacetatlösung zu, wobei der Niederschlag durchgemischt wird, zentrifugiert nochmals 20 min und saugt dann die Waschlösung ab. Das Auswaschen ist vor allem wichtig für Proben mit hohem Mo-Gehalt (mehr als 80 bis 100 $\mu g/100 g$).

Zum Lösen des im Zentrifugenglas enthaltenen Rückstandes gibt man 2 ml 6 n Salzsäure zu, spült die salzsaure Lösung in einen etwa 100 ml fassenden Reagensglasscheidetrichter über, wäscht das Zentrifugenglas mit Wasser und ergänzt die Lösung mit Wasser bis auf 25 ml. Dann gibt man 5 ml 10%ige Kaliumthiocyanatlösung und 1 Spatelspitze Ascorbinsäure zu, wodurch die tief dunkelrot gefärbte Lösung nach Umschwenken und 1–2 min langem Warten unter gelegentlichem Umschwenken eine schwach rosa Farbe erhält. Nach Zugabe von 20 ml Essigsäureäthylester schüttelt man 1 min kräftig, läßt die wäßrige Phase in einen 2. Scheidetrichter und den rötlich gefärbten Ester in eine Abdampfschale ab. Das Ausschütteln mit je 10 ml Essigsäureäthylester wird noch 2mal wiederholt. Hierauf werden die vereinigten Extrakte auf dem in einem gut ziehenden Abzug stehenden und schwach siedenden Wasserbad bis zur Trockne abgedampft, der Rückstand wird mit 1,0 ml konz. Schwefelsäure aufgenommen. Nach Zugabe von etwa 20 Tropfen 30%igem Wasserstoffperoxyd (wenn nötig noch einige Tropfen mehr) stellt man die mit einem Uhrglas bedeckte Schale 30 min bei 120° C in den Trockenschrank. Dann gibt man 0,1 g Hydroxylaminsulfat zu und läßt die Schale weitere 30 min im Trockenschrank stehen. Nach Abspülen des Uhrglases und Überspülen der farblosen schwefelsauren Lösung mit Wasser in einen 25 ml-Meßkolben gibt man 5 ml 0,03%ige Phenylfluoronlösung (siehe oben) zu, füllt den Meßkolben mit Wasser bis zur Marke auf und mischt durch. Die Farbintensität der im Dunkeln oder bei gedämpftem Tageslicht aufbewahrten Lösung mißt man nach 2 Std oder später in einer 1 cm-Küvette bei 500 nm.

Zur Aufstellung der Eichkurve dient die obige Standardlösung, bei der 1 ml 2 μg Zinn entspricht. Von der Lösung entnimmt man 0 ml, 1,0 ml, 2,5 ml, 5,0 ml, 7,5 ml und 10,0 ml, gibt die bis zu 1,0 ml fehlende Menge konz. Schwefelsäure zu, füllt die Lösung mit Wasser bis auf etwa 15 ml auf, versetzt mit je 0,1 g Hydroxylaminsulfat und färbt wie oben beschrieben an.

Bei der Untersuchung von Proben, die nur sehr wenig Zinn enthalten, muß außerdem der Blindwert bestimmt werden, d.h. diejenige Zinnmenge, die bei Durchführung des gesamten Analysenganges (ohne Probelösung) gefunden wird ($\sim 0,2 \mu g$). Ferner ist noch zu bemerken, daß man bei der Untersuchung von Substanzen, bei denen keine Störung durch Fremdelemente zu erwarten ist, die salzsaure Lösung auf eine Stärke von ungefähr 0,5 n bringen und diese dann sofort nach Zugabe von Kaliumthiocyanat und Ascorbinsäure mit Essigsäureäthylester extrahieren kann.

Prüfung der Methode an einer synthetischen Lösung, die die gewöhnlichen Mineralbestandteile eines Heus enthält

Wir stellten 5 l einer Lösung her, in der die Mineralbestandteile entsprechend 1000 g Heu enthalten waren. Hierzu brachten wir in einen 5 l-Meßkolben 47,5 g KCl, 37 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, 25 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, 11 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 1,25 g NaCl, 0,5 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 0,4 g $\text{MnSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, 1,76 g $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, 0,039 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, 0,088 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, 0,005 g $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, 0,0015 g MoO_3 , 0,0048 g $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, 0,0005 g $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ nebst 500 ml 6 n Salzsäure. Dieses Lösungsgemisch entspricht einem Heu mit 2,5% K, 1% Ca, 0,25% Mg, 0,3% P, 0,05% Na, 0,01% Fe, 0,01% Mn, 0,01% Al, 0,001% Cu, 0,002% Zn, 0,0001% Ni, 0,0001% Mo, 0,00005% Cr, 0,00001% Co. Von dieser

Tabelle 9. Prüfung der Methode an einer synthetischen Heulösung

Durchschnittswerte von je 4 Untersuchungen

angewandt Zinn μg	gefunden Zinn μg
0	0,5
2,0	2,4
5,0	5,5
10,0	10,3
15,0	15,1
20,0	20,0

Lösung wurden jeweils 50 ml mit den in Tab. 9 angezeigten Zinnmengen versetzt.

Wie man aus Tab. 9 ersehen kann, stimmen die gefundenen Zinnwerte sehr gut mit den angewandten Zinnmengen überein. Die Fehlerbreite beträgt bis 2,5%.

Die Zinngehalte einiger biologischer Substanzen und einiger Böden

Die in Tab. 10 zusammengestellten Analysenergebnisse zeigen, daß die natürlichen Zinngehalte im Verhältnis zu vielen anderen Spurenelementen sehr gering sind. Relativ viel Zinn enthalten von den Rauhfuttermitteln die beiden Heuproben, während die Zinngehalte in den beiden Gräsern sowie in Rotklee und Luzerne wesentlich niedriger liegen. Sehr gering ist auch der Zinngehalt in den wirtschaftseigenen Kraftfutter- und tierischen Eiweißfuttermitteln. Von den Rückständen der Ölgewinnung weisen die beiden Erdnußproben den höchsten Zinngehalt auf. Relativ viel Zinn wurde ferner in den im Winter genommenen Kiefer-, Fichten-, Tannen- und Buchenzweigen gefunden; in den beiden Eschenproben ist demgegenüber der Zinngehalt gering. Sehr gering ist auch die in den 3 Bodenproben enthaltene Zinnmenge. Der im Stuttgarter Leitungswasser gefundene Zinngehalt dürfte zum größten Teil auf Korrosion des Vorratsbehälters und der Wasserrohre zurückzuführen sein.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird eine colorimetrische bzw. spektralphotometrische Methode aufgezeigt, mit der man noch kleinste Zinnmengen bei relativ geringem Arbeitsaufwand bestimmen kann. Die Substanz wird bei 450–500°C im Muffelofen verascht, die Asche mit Salzsäure aufgenommen, nötigenfalls die Kieselsäure mit Flußsäure abgetrennt, dann die salzsaure Lösung mit Fe^{III} und Phosphat versetzt und mit Acetat auf

Tabelle 10. Zinngehalte verschiedener Materialien, bezogen auf 100 g absolute Trockensubstanz

Substanz	Anzahl der Proben	Zinngehalt (Mittelwert) μg
<i>a) Wirtschaftseigene Futtermittel</i>		
Rauhfuttermittel		
Rotklee	2	5
Luzerne	1	7
Wiesenheu	2	15
Knaulgras	1	4
Wiesenfuchsschwanz	1	7
Kraftfuttermittel		
Gerste	2	3
Hafer	2	3
Weizen	2	4
Mais	1	3
Sonstige Proben		
Kartoffel	8	6
Sellerie	6	5
<i>b) Handelsfuttermittel</i>		
Rückstände der Ölgewinnung		
Lein	2	10
Soja	1	5
Erdnuß	2	18
Palmkern	1	6
Raps	1	5
Tierische Eiweißfuttermittel		
Fischmehl	2	2
Dorschmehl	1	4
Tierkörpermehl	1	2
<i>c) Winterreisig</i>		
Kiefer	2	16
Fichte	2	17
Tanne	1	15
Buche	2	15
Eiche	2	9
Esche	2	5
<i>d) Böden</i>		
Obergrund Gesamt Ca 0,26% . . .	1	3
Untergrund Gesamt Ca 0,15% . . .	1	2
Obergrund Gesamt Ca 2,20% . . .	1	4
<i>e) Leitungswasser</i>		
von Stuttgart	1	in 115

einen pH-Wert zwischen 4 und 5 gebracht. Nach Erhitzen des dabei ausfallenden Niederschlages wird zentrifugiert, die überstehende Lösung abgesaugt und der Rückstand mit Salzsäure aufgenommen. Dann gibt man Thiocyanat und Ascorbinsäure zu, extrahiert die Lösung mit Essigsäureäthylester und dampft den Extrakt bis zur Trockne ab. Der

Rückstand wird mit konz. Schwefelsäure aufgenommen, mit Wasserstoffperoxyd oxydiert, die entstehenden Peroxysäuren werden mit Hydroxylaminsulfat zerstört. Schließlich wird die Lösung mit schwefelsaurer natriumlaurylsulfathaltiger Phenylfluoronlösung angefärbt und die Zinnphenylfluoronverbindung bei 500 nm in einer 1 cm-Küvette gemessen, wobei eine Eichkurve von 0–20 μg aufgestellt wird. Bei der Untersuchung von Substanzen, bei denen keine Störung durch Fremdelemente hervorgerufen wird, kann man die salzsaure Lösung direkt mit Essigsäureäthylester extrahieren (ohne vorherige Ausfällung mit Fe^{III} und Phosphat). Zum Abschluß sind die Zinngehalte einer ganzen Reihe von Futtermitteln, verschiedener Zweige von Waldbäumen, Böden und von Leitungswasser gegenübergestellt.

Literatur

- ¹ BLJUM, I. A., u. N. G. SYRJANOVA: Zavodskaja Laborat. **22**, 46 (1956); vgl. diese Z. **156**, 62 (1957). — ² BOCK, R.: diese Z. **133**, 110 (1951). — ³ CHEFTEL, H., F. CUSTOT u. M. NOWAK: Bull. Soc. chim. France **1949**, 441; vgl. diese Z. **131**, 462 (1950). — ⁴ CLARK, R. E. D.: Analyst **61**, 242 (1936); vgl. diese Z. **116**, 58 (1939). — ⁵ DICKINSON, D., u. R. HOLT: Analyst **79**, 104 (1954); vgl. diese Z. **145**, 113 (1955). — ⁶ FRESSENIUS, W., u. G. JANDER: Handbuch d. anal. Chem., Bd. IVa, B, S. 46. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1956. — ⁷ JANTSCH, G., A. HUMMER-KROUPA u. J. GANSINGER: diese Z. **128**, 451 (1948). — ⁸ LUKE, C. L.: Analyt. Chemistry **28**, 1276 (1956); vgl. diese Z. **156**, 49 (1957). — ⁹ STETTER, A., u. H. EXLER: Naturwissenschaften **42**, 45 (1955); vgl. auch diese Z. **155**, 58 (1957). — ¹⁰ WYATT, P. F.: Analyst **80**, 368 (1955); vgl. diese Z. **150**, 303 (1956).

Dr. W. OELSCHLÄGER, Institut für Tierernährungslehre, Landwirtschaftl. Hochschule Hohenheim, Stuttgart-Hohenheim

Cairo University and National Research Centre, Egypt, UAR

Polarographic Analysis. I

Polarography of Copper, Uranium, and Iron in Alkaline Solutions containing Triethanolamine

By

I. M. ISSA and R. M. ISSA

With 4 Figures in the Text

(Received December 11, 1959)

The polarography of copper was studied by JESSOP⁵ in a supporting electrolyte containing 0.1 M to 10 M KOH and 0.3 M triethanolamine (TEA). Under these conditions the half wave potential was found to be -0.53 V vs. S.C.E. as compared with -1.06 V for iron and hence it was concluded that this supporting electrolyte is suitable for the estimation

of copper in the presence of iron. However, nothing was given about the nature of the reduction product, the reversibility of the wave and the range of applicability of the polarograms for the analytical determination of copper.

The polarographic behaviour of uranium(VI) and iron(III) was studied before in the presence of TEA in a variety of supporting electrolytes³.

Although the reduction product differed from one electrolyte to the other, the diffusion current was proportional to $[U^{VI}]$ from 0.25 up to 1–1.5 mM.

In this investigation, it is aimed to take the above points into consideration. It is also aimed to find out whether copper(II), iron(III) and uranium(VI) can be determined in a mixture containing them. For this purpose, the behaviour of copper(II) was studied in several supporting electrolytes, either alone or in the presence of iron(III) and uranium(VI).

Experimental

Solutions and Apparatus

A) 0.098 M copper sulphate solution was prepared from the Analar product and its concentration determined iodometrically.

B) The supporting electrolytes used in this investigation consist of 0.1–5 M NaOH, 0.2–0.5 M $(NH_4)_2CO_3$, 1 M NH_4OH + 1 M NH_4Cl buffer and the acetic acid – sodium acetate buffer of p_H 5. Triethanolamine (TEA) or ethylene diamine tetra acetic acid (EDTA) were added to the supporting electrolytes to keep copper in solution as a complex ion.

The experimental technique and apparatus used in this investigation are the same as in the previous studies⁴. The polarograph used is one of the Radiometer type and the capillary characteristics are $m = 3.13$ mg/sec and $t = 2.08$ sec at a mercury height = 40 cm.

Results and Discussion

Section I

a) Behaviour of Copper in Alkali Hydroxide Solutions containing Triethanolamine

Fig. 1 represents the behaviour of copper in this supporting electrolyte. The polarogram consists of a single wave which tends to slope near the upper part. Although the reduction potential lies at -0.4 V vs. S.C.E., the diffusion current becomes only developed at a more negative potential which depends largely on the concentration of copper in solution. Thus becomes developed at about -0.8 V in case of a 0.5 millimolar solution and -1.05 V in the case of a 5 millimolar solution.

The copper wave is also largely affected by the concentration of alkali. Thus by increasing the alkalinity of the supporting electrolyte the sloping of the wave increases whereas the diffusion current decreases. Rise of alkalinity also causes a shift in $E_{1/2}$ to more negative potentials indicating that the reduction under these conditions involves OH^- ions.

The change in $E_{1/2}$ amounts to ~ 0.05 V within the range 0.1–1.0 M NaOH which is approximately of the same magnitude as the shift of the uranium wave within the same alkalinities in presence of TEA³. In the presence of 0.5 M NaOH and 4% TEA, the value of $E_{1/2}$ amounts to -0.59 V for a mM solution and -0.52 for the 18 mM one.

The above effects, regarding the sloping of the wave, the decrease of the diffusion current and the shift of $E_{1/2}$ to more negative values with

rise of alkalinity is also observed on increasing the concentration of TEA. In this case $E_{1/2}$ shifts 0.1 V to more negative values and the diffusion current decreases $0.4 \mu\text{A}$ in the case of a mM solution on increasing the concentration of TEA from 2 to 6%.

Despite the sloping nature of the wave, it is possible to utilise this medium for polarographic determination of copper provided that the diffusion current is measured at -1.2 V vs. S.C.E. as can be visualised from the linear relative between i_d and C from 0.5 to 16 mM (cf. Table).

b) Behaviour of Copper in Ammonium Carbonate Solutions containing Triethanolamine

The polarography of copper in ammonium carbonate solutions was studied by MEITES⁷ who observed a well developed

doublet wave in solutions of pH 9.5 to 11 with the respective $E_{1/2}$ of -0.17 V and -0.24 V vs. S.C.E.

We observed the same behaviour in 0.2–0.5 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ in the presence of 4% TEA but the waves are not well developed. Although the values of $E_{1/2}$ for a 6.0 mM solution amount to -0.19 and -0.38 V (Fig. 2) which may indicate a better separation of the two waves than in the carbonate solution alone, yet the sloping of the first wave does not permit the full development of the diffusion current of the first wave before the commencement of the second one. The diffusion current of the second wave on the other hand is well developed. In this medium as in

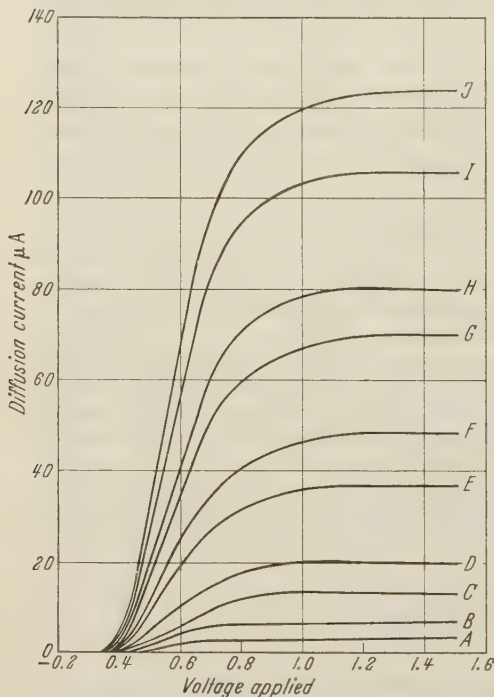


Fig. 1. Polarograms of Cu^{2+} in 0.5 M NaOH + 4% TEA. A 0.5, B 1, C 2, D 3, E 5.7, F 7.4, G 10.7, H 12.2, I 16.0, J 18.0 mM Cu^{2+}

the alkali hydroxide solution, $E_{1/2}$ is dependant on the Cu^{II} ion concentration. The diffusion current measured at -0.6 V is proportional to the Cu^{II} concentration from 0.5 to 6 millimolar (cf. Table). The behaviour of copper in this medium corresponds to the stepwise reduction of Cu^{II} to Cu^{I} and then to Cu^0 .

On using of EDTA instead of TEA with the $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ supporting electrolyte polarograms which consist of a single wave are obtained but possess rounded maxima that are more pronounced at higher than lower Cu^{II} concentrations. These maxima can be suppressed by 0.01% gelatin. The waves obtained in the presence of the maximum suppressor are well developed and possess $E_{1/2}$ values amounting to -0.5 V vs. S.C.E. irrespective of the copper(II) concentration. The diffusion current measured at -0.6 V is proportional to the concentration of Cu^{II} from 0.5 to 9 mM. The reduction process, unlike the case of TEA, involves the reduction of Cu^{II} to Cu^0 . The behaviour in $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ recalls the findings of FURNES, CRAWSHAW and DAVIES², who observed a single wave for the cupric complex with EDTA in ammonium hydroxide solutions but with $E_{1/2}$ of -0.6 V.

The polarograms in the acetic acid — acetate buffer of pH 5 containing 2% TEA are well developed unlike the case of NaOH. The $E_{1/2}$ does not

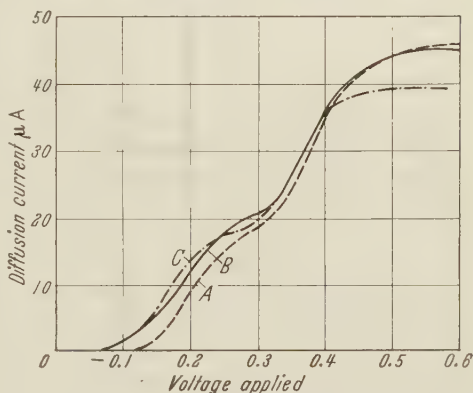


Fig. 2. Polarograms of Cu^{+2} in $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ + 4% TEA. A 0.2 M B 0.5 M, C; saturated $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Table

Supporting electrolyte	Potential at which i_d is measured V	Concentration range of copper(II) mM
0.5 M NaOH + 4% TEA	-1.2	0.5 — 16
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ + 4% TEA	-0.6	0.5 — 6
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ + 0.01% EDTA	-0.6	0.25 — 9
Acetate buffer pH 5 + 2% TEA	-0.6	0.5 — 7

vary much with the concentration of copper in solution, amounting thus to -0.225 V for a 7 millimolar solution and -0.23 V for a one millimolar solution. The diffusion current is well developed and is proportional to the copper(II) concentration from 0.5 to 7 millimolar.

The Utility of Polarograms for Analytical Purposes. From the above experiments it can be seen that the supporting electrolytes used can be utilised for the polarographic determination of copper. Thus on plotting the diffusion current vs. the concentration of copper, straight lines are obtained within the limits of concentration shown in the Table.

However, as can be seen from the following results, only some of these supporting electrolytes are suitable for the simultaneous analysis of bivalent copper and other ions such as U^{VI} or Fe^{III} .

Section II

The Polarography of Copper(II) in the presence of Iron(III)

For the determination of copper(II) in the presence of iron(III), the interference of the latter is essentially eliminated by reduction with a hydroxylamine salt or with sulphur dioxide. DAVIES and KEY¹ recom-

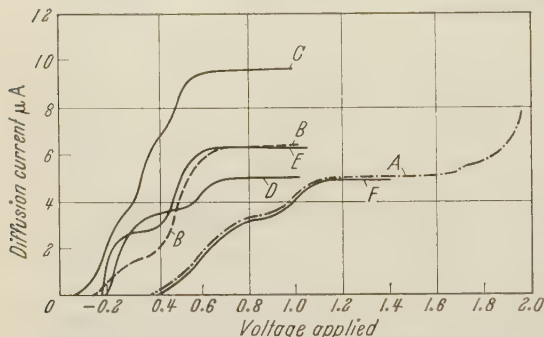


Fig. 3. Mixtures of Fe^{+3} and Cu^{+2} A 0.5 mM Fe^{+3} + 0.5 M Cu^{+2} in 0.5 M NaOH + 4% TEA; B 1 mM Fe^{+3} + 1 mM Cu^{+2} in 0.25 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ + TEA; C 0.5 mM Fe^{+3} + 0.5 mM Cu^{+2} in acetate buffer (pH 5) + TEA; D 0.5 mM Fe^{+3} + 0.5 mM Cu^{+2} in $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{OH}$ buffer + TEA; E 1 mM Fe^{+3} + 0.5 mM Cu^{+2} in 0.2 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ + 0.01% EDTA; F as A but with EDTA

mended fluoride complexation of iron, but KOLTHOFF and LINGANE⁶ showed it possible to utilise an alkaline tartrate supporting electrolyte for determining small amounts of iron in the presence of copper. SOUCHAY and FAUCHERRE⁸ used a supporting electrolyte consisting of 0.1 M EDTA and 2 M sodium acetate of pH 6–7.

As was mentioned before, JESSOP⁵ inferred that a supporting electrolyte containing sodium hydroxide and TEA was suitable for the polaro-

graphic determination of Cu^{II} and Fe^{III} ions. This inference was made on the basis that the half wave potentials of the reduction waves of copper and Fe^{III} to Fe^{II} amounts to -0.5 and -0.98 V respectively. However, because of the fact that the wave of Cu^{II} is sloping and that its diffusion current is not well developed before the reduction of ferric iron commences (cf. curve A, Fig. 3), it appears impossible to determine both constituents in this supporting electrolyte. Other supporting electrolytes were then tried as may be seen from the following results (c.f. Fig. 3).

In a supporting electrolyte consisting of 1 M NH_4Cl + 1 M NH_4OH and 4% TEA the iron wave joins the second wave of copper. Due to the fact that the first copper wave is not well developed it becomes impossible to use this supporting electrolyte for the simultaneous estimation of

Fe^{III} and Cu^{II} (curve *B*). The same behaviour was observed on using ammonium carbonate solution as the supporting electrolyte (curve *C*). On using an acetate buffer of pH 5 together with TEA it was found that Cu^{II} is reduced to metallic copper along a single wave, but the reduction of iron in this medium begins before the complete development of the copper wave (curve *D*). However, on the addition of EDTA, the reduction waves of both elements become completely separated to permit a quantitative determination of both constituents in all supporting electrolytes except the 0.5 M NaOH (curve *E*), in which the TEA complex appears to be so stable that it is not affected by EDTA.

Section III

Polarography of Uranium(VI) in the Presence of Copper(II) and Iron(III)

The same supporting electrolytes used in case of iron and copper were tried in studying the polarographic behaviour of these two elements in the presence of uranium(VI). Polarograms in 0.5 M NaOH + 4% TEA consist each of two waves, the first of which represents the reduction of Cu^{2+} to Cu^0 whereas the second represents the combined reduction of Fe^{III} and U^{VI} . In $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$ TEA as supporting electrolyte the polarograms show two waves, the first of these is ill defined and corresponds to the reduction process $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ whereas the second is better developed and represents the simultaneous reductions $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$, $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ and $\text{U}^{\text{VI}} \rightarrow \text{U}^{\text{V}}$.

On adding sodium cyanide to the medium, the reduction wave of Fe^{III} shifts the more negative values, the copper(II) wave disappears altogether and the uranium wave becomes very ill defined.

On adding EDTA as the complexing agent instead of TEA, to the supporting electrolyte containing $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NaCN}$ two waves are produced, the first of which corresponds to the reduction of ferric iron and second wave to the reduction of copper whereas the uranium wave disappears completely. In order to prove this fact, uranium was added to a supporting electrolyte containing $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$, EDTA and cyanide but no wave was observed corresponding to the reduction of uranium.

Thus the above media are not suitable for the determination of the three elements in their mixture.

In a supporting electrolyte consisting of $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ and EDTA four waves were observed representing in succession the following processes: a) reduction of $\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}$ and is ill defined, b) reduction of $\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Cu}^0$ and $\text{Fe}^{\text{III}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}$, c) reduction $\text{U}^{\text{VI}} \rightarrow \text{U}^{\text{V}}$, and finally d) reduction $\text{U}^{\text{V}} \rightarrow \text{U}^{\text{IV}}$. Substituting TEA by EDTA four waves were also obtained but they represent the following reduction processes successively: a) $\text{Fe}^{\text{III}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}$, b) $\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^0$, c) $\text{U}^{\text{VI}} \rightarrow \text{U}^{\text{V}}$ and finally, d) $\text{U}^{\text{V}} \rightarrow \text{U}^{\text{IV}}$.

The three first waves in the latter case are quite well developed so that they can be utilised for the simultaneous polarographic determination of Fe^{3+} , Cu^{2+} and U^{VI} (cf. Fig. 4). It is noteworthy to remark that the

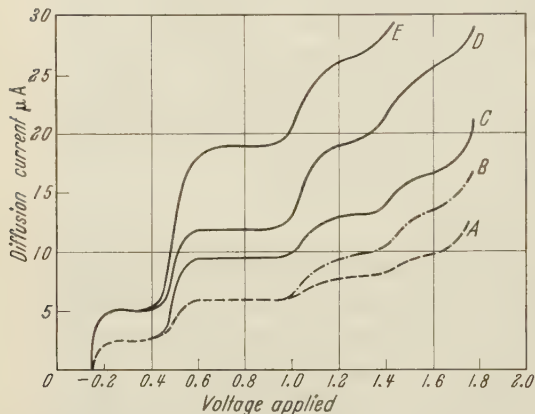


Fig. 4. Ternary mixtures of Fe^{3+} , Cu^{2+} , U^{+6} in 0.2 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 0.02$ M EDTA. A 1 mM $\text{Fe}^{3+} + 0.5$ mM $\text{Cu}^{2+} + 0.5$ mM U^{+6} ; B 1 mM $\text{Fe}^{3+} + 0.5$ mM $\text{Cu}^{2+} + 1$ mM U^{+6} ; C 1 mM $\text{Fe}^{3+} + 1$ mM $\text{Cu}^{2+} + 1$ mM U^{+6} ; D 2 mM $\text{Fe}^{3+} + 1$ mM $\text{Cu}^{2+} + 2$ mM U^{+6} ; E 2 mM $\text{Fe}^{3+} + 2$ mM $\text{Cu}^{2+} + 2$ mM U^{+6}

uranium waves possess the same $E_{1/2}$ values in presence and absence of EDTA.

Analysis of the Copper Waves in the Above Media.

The copper wave was analysed by plotting $\log \frac{i}{i_a - i}$ vs. E app. and the curve obtained showed that the waves in all media, with the exception of the wave in the $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{EDTA}$ and the first wave in $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_4\text{OH}$ buffer, are irreversible. The waves in these two supporting electrolytes correspond to the reduction of Cu^{II} to Cu^0 and Cu^{II} to Cu^{I} respectively.

Summary

Reduction of Cu^{II} in 0.5 M NaOH containing triethanolamine proceeds irreversibly. A similar behaviour is observed in acetate buffer of pH 6. A reversible wave is obtained in $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ containing EDTA. The diffusion current measured at the proper voltage is proportional to the Cu^{II} concentration within a wide range. The waves in 0.5 M NaOH are not well developed being better in acetate buffer and in the presence of EDTA. Ammoniacal solutions containing EDTA can be utilised for the simultaneous estimation of Fe^{III} and Cu^{II} . A mixture of Fe^{III} , Cu^{II} and U^{VI} can be fairly well analysed in a medium of $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ containing EDTA.

References

- ¹ DAVIES, W. C., and C. KEY: Ind. Engng. Chem., ind. Edit. **19**, 555 (1943). —
- ² FURNESS, W., P. CRAWSHAW and W. C. DAVIES: Analyst **74**, 629 (1949); cf. Z. analyt. Chem. **132**, 387 (1951). —
- ³ ISSA, I. M.: Bulletin Assiut Univ. Vol. II, 1959. —
- ⁴ ISSA, I. M., R. M. ISSA, I. F. HEWAIDY and E. E. OMAR: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 434 (1957); cf. Z. analyt. Chem. **163**, 142 (1958). —
- ⁵ JESSOP, G.: Nature (London) **158**, 59 (1946). —
- ⁶ KOLTHOFF, I. M., and J. J. LINGANE: Polarography, Vol. II, 2nd edit., 1952, p. 499. —
- ⁷ MEITES, L.: J. Amer. chem. Soc. **72**, 184 (1950). —
- ⁸ SOUCHAY, P., and J. FAUCHERRE: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **3**, 259 (1949); cf. Z. analyt. Chem. **131**, 283 (1950).

Dr. I. M. ISSA, Chemistry Dept., Faculty of Science, Assiut University, Assiut, Egypt, UAR

Die Wertbestimmung von Zinkstaub

Von

F. L. HAHN

(Eingegangen am 19. Dezember 1959)

Neben der recht genauen, aber auch umständlichen gasvolumetrischen Methode ist folgendes Schnellverfahren für die Bestimmung des Reduktionswertes von Zinkstaub weitgehend in Gebrauch: Man läßt eine gewogene Probe mit einem (nicht zu messenden) Überschuß an Eisen(III)-lösung reagieren (Sulfat oder Alaun) und titriert das entstehende Eisen(II)-salz mit Permanganat. Bei wiederholten Analysen von einigen Zinkstaubproben ergaben sich nach diesem Verfahren Schwankungen von mehreren Prozent, Grund genug, um in der Literatur nach empfohlenen Vorsichtsmaßnahmen zu suchen; dabei fanden sich die folgenden erstaunlichen Angaben¹:

„Eine während des Lösens stattfindende geringe Gasentwicklung ist auf das Resultat ohne Einfluß.“ — „Auf größte Reinheit des angewandten [NB. Eisen(III)-]Salzes ist ganz besonders zu achten, da z. B. schon ein ganz geringer Kupfergehalt das Resultat sehr erheblich herabmindert. (0,01 g Cu beinahe um 0,50%).“

Kritik. Was für ein Gas kann sich während des Lösens in beobachtbarer Menge entwickeln? CO₂ ist ausgeschlossen; kein Zinkstaub wird soviel Carbonat enthalten. Also ist nur Wasserstoff denkbar; dann aber wird ein Teil des an sich nutzbaren Zinks verbraucht, ohne Eisen zu reduzieren. Demnach muß die erste Behauptung falsch sein: Ist während des Lösens eine Gasentwicklung zu *bemerk*en, dann muß auch das Ergebnis *bemerk*bar zu niedrig sein.

Die zweite Behauptung dagegen erscheint glaubwürdig, um so mehr als 10 mg Cu auf 300–500 mg Einwaage 2–3% bedeuten, also kaum „ein ganz geringer Kupfergehalt“ genannt werden dürfen. Die Neigung zum Entwickeln von molekularem Wasserstoff ist sehr gering an der Oberfläche von völlig reinem Zink, und sie wird groß, wenn edlere Metalle, z. B. Kupfer auf dieser Oberfläche Lokalelemente bilden und die Überspannung aufheben. Enthält die Eisenlösung etwas Kupfer, dann muß als erstes dieses sich auf der Zinkoberfläche abscheiden, und damit setzt eine merkliche Wasserstoffentwicklung ein, die Zink verbraucht ohne Eisen zu reduzieren.

Der gleiche Wirkungsverlust muß eintreten, wenn das Zink von sich aus Spuren von Metallen edleren Potentials oder auch vereinzelte Kohlepartikelchen auf seiner Oberfläche hat; da hierbei das Verhältnis zwischen Eisenreduktion und Wasserstoffentwicklung in wiederholten Versuchen

unmöglich konstant sein kann, erklären sich mühelos die stark schwankenden Ergebnisse. Zugleich aber ergibt sich ein Weg, der zu konstanten und richtigen Werten führen muß: Läßt man den Zinkstaub mit *überschüssigem* Kupfersulfat reagieren, so kann sich kein Wasserstoff entwickeln, sondern nur metallisches Kupfer abscheiden; dieses aber reduziert Eisen(III)-salz, das erst dann zugegeben wird, zu zweiwertigem Eisen, wieder ohne die Möglichkeit einer Wasserstoffbildung. Unter den im folgenden gegebenen Bedingungen stört die Kupferfarbe in keiner Weise die Erkennung des Permanganatumschlags; wiederholte Bestimmungen an Zinkstaubproben, die nach dem ursprünglichen Verfahren nicht analysiert werden konnten, stimmten nun auf einen Tropfen Permanganatlösung überein.

Arbeitsvorschrift

Um sicher nicht über 50 ml 0,1 n Permanganatlösung zu verbrauchen, wägt man bis zu 160 mg Zinkstaub in einen *trockenen* Titrierkolben ein, gibt aus einem Meßzylinder in raschem Guß 50 ml 1,5%ige Kupfersulfatlösung hinzu, schwenkt gut um und läßt, gelegentlich erneut umschwenkend, etwa 1 min reagieren; dann fügt man 10 ml ungefähr molarer Eisen(III)-lösung hinzu, worauf das Kupfer rasch in Lösung geht. Man säuert mit Phosphorsäure an [Entfärbung des Eisen(III)-salzes], verdünnt auf etwa 200 ml und titriert mit 0,1 n Permanganatlösung. — Im Blindversuch prüft man ein Gemisch aus den gleichen Mengen Kupfer- und Eisen(III)-lösung, Phosphorsäure und Wasser auf Permanganatverbrauch; bei meinen Versuchen brachte immer der erste oder allenfalls der zweite Tropfen die *deutlich erkennbare* Umfärbung. — Die Übereinstimmung der Einzelwerte bei wiederholten Versuchen war $\pm 0,1\%$ vom Mittelwert aus.

Literatur

¹ Ausgewählte Methoden für Schiedsanalysen und kontradiktorisches Arbeiten usw. — Mitteilungen des Chemikerfachausschusses der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute, e. V., Berlin, 2. Auflage, 1931. (Selbstverlag). S. 322, Ende des ersten Abs. und Anmerkung.

Prof. Dr. F. L. HAHN, Angel Urreza 718—303, México 12, D. F., Mexiko

Aus dem Forschungsinstitut der Feuerfest-Industrie, Bonn (Rhein)

Die Emissionserhöhung des Aluminium-Flammenspektrums durch Fluoridionen

Von

K. KONOPICKY und W. SCHMIDT

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 23. Dezember 1959)

Wegen der schweren Anregbarkeit der Aluminiumbanden bzw. -linien in der Flamme, waren früher nur indirekte flammenphotometrische Aluminiumbestimmungen bekannt^{2,4,7}. Später wurde in mehreren Arbeiten^{2,6} versucht, durch Ausnützung der emissionssteigernden Wirkung

von n-Butanol auf die Al-Bande bei 484 nm eine direkte Aluminiumbestimmung durchzuführen. Obwohl das n-Butanol vorwiegend das vom Aluminium emittierte Kontinuum verstärkte, während die Anregung der eigentlichen Banden gering blieb, war es möglich durch Mitvermessen dieses Kontinuums das Aluminium direkt zu bestimmen⁶, doch mußten die Sesquioxyde abgetrennt und es mußte mit Eichkurvenscharen gearbeitet werden. DEBRAS-GUÉDON u. VOINOVITCH¹ stellten eine ziemliche Verstärkung der Al-Intensität auch nach Zugabe von 8-Hydroxychinolin zu Al^{3+} -Lösungen fest, jedoch wurde auch hier vor allem das Kontinuum verstärkt und zur Aluminiumbestimmung mitvermessen.

Bei flammenphotometrischen Untersuchungen flußsaurer Lösungen beobachteten wir, daß die Al-Emission durch Fluoridionen außerordentlich stark angeregt wurde. Dabei senkte sich die Intensität des Kontinuums, während die eigentlichen Bandensysteme hervorgehoben wurden.

Diese emissionssteigernde Wirkung haben wir näher untersucht und berichten im folgenden darüber.

Untersuchungen über den Einfluß von Flußsäure auf die Al-Emission

Apparatur und Arbeitsbedingungen

Die Untersuchungen wurden am Beckman-Spektralphotometer Modell DU mit Flammenzusatz und Registriereinrichtung durchgeführt. Es wurde mit einer Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme gearbeitet (Spalt: 0,15 mm; Empfindlichkeitsgrobeinstellung: 4; Scanning time: 10; Gasdrucke: $\text{H}_2 = 0,35$ at, $\text{O}_2 = 0,7$ at). Dabei wird der Sauerstoffdruck vom Hersteller des Brenners vorgeschrieben und der Wasserstoffdruck so lange gesteigert*, bis die eingestellte Al-Bande bei 484 nm ihr Intensitätsmaximum zeigt. Bei den hier verwendeten Brennern stellen die angegebenen Drucke die Optimalbedingungen dar.

Die Drucke sind Staudrucke, die nichts über die volumenmäßige Zusammensetzung des Gasgemisches aussagen. Bei normalem Betrieb wird mit einem Wasserstoffüberschuß von etwa 4:1 gearbeitet.

Durchführung der Versuche

Um die emissionsverstärkende Wirkung von Flußsäure bzw. Flußsäure und Butanol auf das Aluminiumspektrum nachzuweisen, wurden Lösungen vermessen, die bei gleicher Aluminiumkonzentration verschiedene Zusätze enthielten. Je 100 ml der Lösungen enthielten: 1. 200 mg $\text{Al}_2\text{O}_3 + 30$ ml 10%ige Flußsäure + 4 ml n-Butanol, 2. 200 mg $\text{Al}_2\text{O}_3 + 30$ ml 10%ige Flußsäure, 3. 200 mg $\text{Al}_2\text{O}_3 + 4$ ml n-Butanol, 4. 200 mg Al_2O_3 .

Die Vermessung wurde so durchgeführt, daß beim Versprühen der Lösung Nr. 1 in die Flamme die Intensität der stärksten Al-Bande bei 484 nm am Schreiber auf

* Die am Manometer angezeigten Wasserstoffdrucke können von Gerät zu Gerät variieren. Sie richten sich 1. nach der Einstellung eines Nadelventils, das die Durchflußmenge von Wasserstoff nach dem Manometer regelt und damit den gemessenen Staudruck verändert (bei dem hier verwendeten Gerät war das Nadelventil um $\frac{1}{4}$ Umdrehung geöffnet), 2. nach den geringfügigen Verschiedenheiten der gelieferten Brenner.

100 Skalenteile gebracht wurde. Dann wurde die Wellenlängeneinstellung mit der Hand auf 500 nm gestellt und anschließend bei Scanning time 10 das Prisma mit dem Synchronmotor bis 390 nm durchgedreht und das Spektrum aufgenommen. Ohne Änderung der Empfindlichkeitseinstellung wurden dann die übrigen Lösungen vermessen.

Abb. 1 zeigt die außerordentliche Verstärkung der Aluminiumbanden bei 484 nm, 465 nm und 454 nm, und der Aluminiumlinien bei 394,4 und 396,2 nm durch einen Zusatz von Flußsäure. Zusatz von n-Butanol

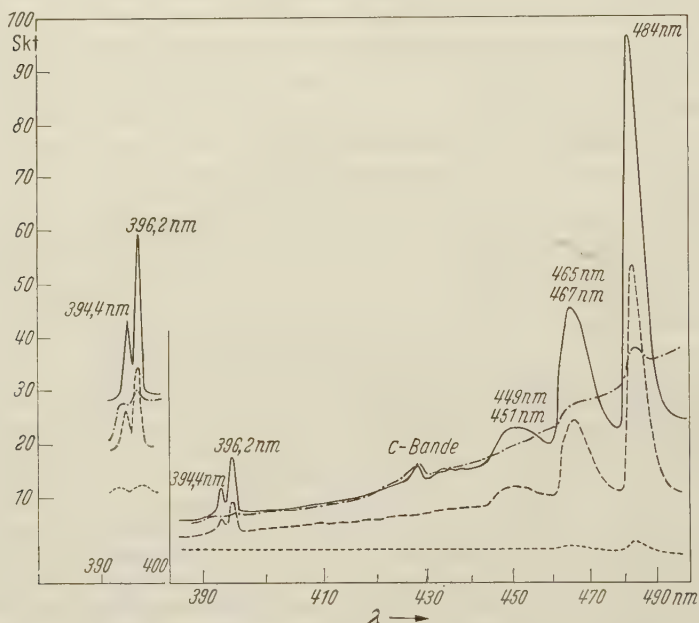


Abb. 1. Aluminiumspektren nach verschiedenen emissionssteigernden Zusätzen. Zeichenerklärung:
 — Lösung 1 (S. 263), — — — Lösung 2, - - - Lösung 3, ... Lösung 4

erhöht diesen emissionsverstärkenden Effekt weiter. Die Lösung Nr. 4, (eine wäßrige Aluminiumlösung ohne Zusätze) zeigt nur die Al-Bande bei 484 nm ganz schwach ausgebildet, während alle anderen Banden bzw. Linien nicht angeregt werden. Der Zusatz von n-Butanol ohne Hinzufügen von Flußsäure verstärkt die Al-Banden bei 484 und 465 nm und führte zu einer charakteristischen Anhebung des Kontinuums, doch werden die anderen Linien und Banden nicht zusätzlich angeregt.

Nachweisbarkeitsgrenze von Al_2O_3

Bei voll eingeschalteter Empfindlichkeit des Gerätes (Empfindlichkeitsgrobeinstellung 5, Empfindlichkeitsfeineinstellung am rechten Anschlag) wurden mit Flußsäure und n-Butanol versetzte Al^{3+} -Lösungen

abnehmender Konzentration bei 484 nm vermessen. Die Konzentration, bei der die effektive Bandenhöhe, (die Höhe, mit der sich die Bande über das Kontinuum erhebt)^{1,3} nur noch 2 Teilstriche betrug, wurde als unterste Nachweisbarkeitsgrenze angenommen.

In gleicher Weise wurden Al^{3+} -Konzentrationsreihen nach Zugabe von Flußsäure, n-Butanol und schließlich ohne jeden Zusatz vermessen. Es ergaben sich folgende untere Nachweisbarkeitsgrenzen:

1. Bei Zusatz von HF und n-Butanol: 1 mg Al_2O_3 /100 ml.
2. Bei Zusatz von HF : 2 mg Al_2O_3 /100 ml.
3. Bei Zusatz von n-Butanol : 5 mg Al_2O_3 /100 ml.
4. Bei reiner wäßriger Al^{3+} -Lösung : 60 mg Al_2O_3 /100 ml.

Ermittlung der für die Anregung von Aluminium notwendigen HF-Menge

Es wurde vermutet, daß die starke Anregung des Aluminiumspektrums durch Zusatz von Flußsäure auf der Bildung von AlF_3 beruht, das bei 1200° C sublimiert und damit in der Flamme in gut anregbarer feinstverteilter Form vorliegt.

War diese Vermutung richtig, so mußte bei Zugabe einer stöchiometrischen Flußsäuremenge zu einer Al^{3+} -Lösung die volle Verstärkung der Al-Bande (bei 484 nm) auftreten. Bei einer weiteren HF-Zugabe sollte dann die Intensität nahezu konstant bleiben, während sie bei einer Verminderung der HF-Menge unter die stöchiometrische Grenze schnell abfallen mußte.

Diese Vermutung konnte bestätigt werden. Al^{3+} -Lösungen zweier Konzentrationen (200 mg Al_2O_3 /100 ml und 100 mg Al_2O_3 /100 ml) wurden mit verschiedenen HF-Mengen versetzt. In beiden Fällen stieg mit zunehmender HF-Konzentration die Emission zunächst bis zum Äquivalenzpunkt scharf an, um dann bei einer weiteren HF-Zugabe konstant zu bleiben (Abb. 2).

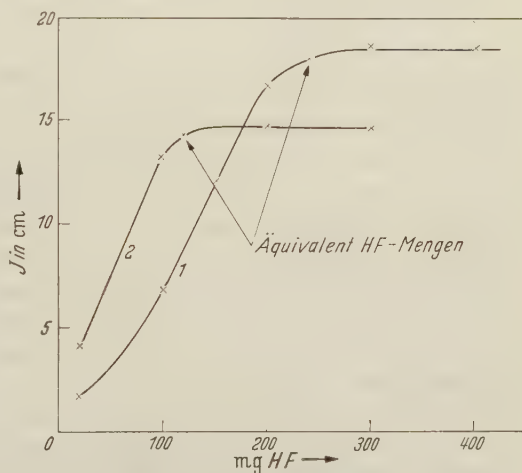


Abb. 2. Der Anstieg des Intensitätswertes der Al-Bande bei 484 nm mit zunehmender HF-Konzentration. 1 bei 200 mg Al_2O_3 /100 ml; 2 bei 100 mg Al_2O_3 /100 ml

Bei allen weiteren Versuchen wurde ein erheblicher Überschuß an Flußsäure verwendet, um 1. stark wechselnde Al^{3+} -Mengen sicher zu erfassen, 2. etwaige Störungen durch schwankende Wasserstoffionen-konzentrationen auszugleichen.

Untersuchung verschiedener Störmöglichkeiten

Da die starke Anregung des Aluminiums durch HF die Möglichkeit einer direkten Aluminiumbestimmung bietet, mußte der Einfluß verschiedener Anionen und Kationen auf die Al-Emission untersucht werden.

Störeinflüsse verschiedener Anionen auf die Al-Bande bei 484 nm

Es wurden Lösungen gleicher Al^{3+} -Konzentration, (entsprechend 50 mg Al_2O_3 /100 ml), die der Reihe nach jeweils 10 ml 1 n Salz-, Schwefel-, Phosphor-, Salpeter-, Perchlor- und Oxalsäure enthielten, mit

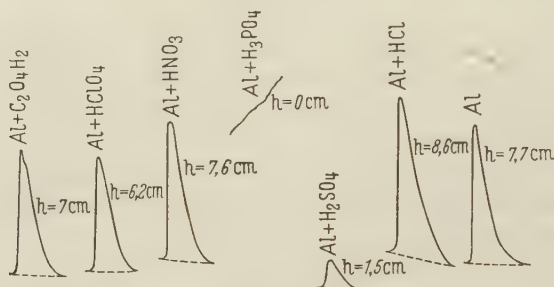


Abb.3. Einfluß verschiedener Anionen auf die Intensität der Al-Bande bei 484 nm

30 ml 10%iger Flußsäure versetzt und bei gleicher Einstellung des Gerätes vermessen. Es wurde jeweils ein Teil des Spektrums von 495 bis 475 nm aufgenommen, so daß bei der Registrierung die Al-Bande bei 484 nm völlig durchgezeichnet erschien (Abb.3). Bei Vergleich mit einer Al^{3+} -Lösung gleicher Konzentration mit HF-Zusatz, doch ohne Fremdionen, konnte festgestellt werden, daß die Zugabe von Salpetersäure ohne Einfluß auf die Al-Bande ist, daß Perchlor- und Oxalsäure die Emission geringfügig erniedrigen und daß Salzsäure zu einer geringen Intensitäts-erhöhung führt.

Diese Einflüsse können meistens durch einen Überschuß der betreffenden Säure in Eich- und Probelösungen ausgeschaltet werden; die Zugabe von Schwefelsäure bringt die Al-Bande fast zum Verschwinden; nach einem Phosphorsäurezusatz kann Al^{3+} nicht mehr nachgewiesen werden. Bereits eine Zugabe von 1 ml 0,1 n Schwefelsäure und 1 ml 0,1 n Phosphorsäure in Lösungen entsprechend 50 mg Al_2O_3 /100 ml macht sich störend bemerkbar. Durch einen Überschuß der beiden Säuren können diese Störungen nicht beseitigt werden, da dann die Aluminiumemission auf Null zurückgeht.

Störeinflüsse verschiedener Kationen auf die Al-Bande bei 484 nm

Zur Untersuchung eines etwaigen Einflusses der häufigsten in Tonerdesilicaten vorkommenden Begleitelemente auf die Al-Emission wurden Al^{3+} -Lösungen gleicher Konzentration (entsprechend 150 mg Al_2O_3 /100 ml oder 30% Al_2O_3 bei einer Probeneinwaage von 0,5 g) hergestellt, die 30 ml 10%ige Flußsäure und verschiedene Konzentrationen an Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} und Ti^{4+} enthielten. Die Begleitelementzugaben wurden so gewählt, daß sie höher lagen als die durchschnittlichen Gehalte in den Tonerdesilicaten, und zwar:

Na^+ entsprechend 1% Na_2O (5 mg Na_2O /100 ml).

K^+ entsprechend 5% K_2O (25 mg K_2O /100 ml).

Ca^{2+} entsprechend 1% CaO (5 mg CaO /100 ml).

Mg^{2+} entsprechend 1% MgO (5 mg MgO /100 ml).

Fe^{3+} entsprechend 5% Fe_2O_3 (25 mg Fe_2O_3 /100 ml).

Ti^{4+} entsprechend 4% TiO_2 (20 mg TiO_2 /100 ml).

Die Lösungen wurden wie auf S. 266 angegeben vermessen. Eine flußsaure Al^{3+} -Lösung gleicher Konzentration, aber ohne Begleitelemente, wurde ebenfalls unter den gleichen Bedingungen vermessen. Die einzelnen Al-Intensitätswerte sind nach Vermessung der effektiven Bandenhöhe^{3,5} in Tab.1 zusammengestellt. Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß nur durch Zugabe von Ca^{2+} eine geringe Senkung der Al-Emission bewirkt wird. Dieser Störeinfluß kann jedoch durch Zugabe einer den Tonerdesilicaten entsprechenden durchschnittlichen Ca^{2+} -Konzentration zu den Eichlösungen ausgeschaltet werden.

Die übrigen Begleitelemente haben bei den gegebenen Konzentrationen auf die Al-Emission keinen Einfluß.

Nach Zusatz von Flußsäure kann also das Aluminium flammenphotometrisch in Tonerdesilicaten neben allen Begleitelementen direkt bestimmt werden.

Der Einfluß von HF auf die Emission verschiedener Elemente

Zur Untersuchung eines etwaigen Einflusses der Flußsäure auf verschiedene andere Elemente, wurden von jedem Element zwei Lösungen gleicher Konzentration hergestellt. Davon blieb jeweils eine Lösung ohne Zusatz, die andere wurde mit 30 ml 10%iger Flußsäure versetzt. Diese beiden Lösungen wurden bei der für das betreffende Element günstigsten Wellenlänge hintereinander vermessen. Die Werte sind in

Tabelle 1. Intensitätswerte der Al-Bande bei 484 nm nach der Zugabe verschiedener Begleitelementkonzentrationen

Lösung	Intensität in Zentimeter
Al	13,8
Al + Na	13,9
Al + K	13,9
Al + Mg	13,9
Al + Ca	13,6
Al + Fe	13,7
Al + Ti	13,8

Tab.2 zusammengestellt. Man erkennt, daß die Zugabe von Flußsäure auf die meisten der hier untersuchten Elemente von keinem oder nur geringem Einfluß ist. Die Emission des Ca^{2+} wird hingegen stark gesenkt,

Tabelle 2. *Der Einfluß von HF auf die Emission verschiedener Elemente*

Element	Wellenlänge nm	Intensität in Zentimeter		Element	Wellenlänge nm	Intensität in Zentimeter	
		ohne HF	mit HF			ohne HF	mit HF
Li	670,8	22,5	22,5	In	451,2	24,0	24,0
Na	589,3	20,1	20,1	Tl	377,6	21,4	21,3
K	766,5	21,0	20,2	Fe	386,0	21,0	21,0
Rb	780,0	22,6	22,4	Co	387,7	16,4	16,3
Cs	894,3	22,0	21,2	Ni	351,5	18,7	19,2
Mg	285,2	19,9	18,9	Cr	425,4	16,0	16,4
Ca	422,7	20,0	12,6	Mn	403,5	19,6	19,5
Sr	460,7	23,2	22,0	V	550,0	4,8	4,7
Ba	512,0	21,6	19,0	Ti	518,0	1,2	1,6
B	548,0	12,8	20,3				

während bei Bor ähnlich wie beim Aluminium eine wesentliche Emissionssteigerung festzustellen ist.

Der Zusatz von Flußsäure bewirkt also eine spezifische Verstärkung der Al- und B-Emission.

Zusammenfassung

Ein Zusatz von Flußsäure führt zu einer spezifischen Verstärkung der Aluminiumemission. Diese Verstärkung kann darüber hinaus durch Versetzen der Lösungen mit n-Butanol noch gesteigert werden.

Die Nachweisbarkeitsgrenze für Aluminium beträgt bei Vermessung der effektiven Bandenhöhe bei 484 nm etwa 1 mg Al_2O_3 /100 ml. Die Verstärkung beruht auf der Bildung von AlF_3 in der Flamme. Die Steigerung der Emission ermöglichte eine direkte Aluminiumbestimmung auch bei geringen Al_2O_3 -Gehalten neben einer Reihe anderer Elemente, da die Störungen der Al-Emission durch verschiedene Begleitelementzusätze sehr gering sind.

Die vorliegende Arbeit wurde mit finanzieller Unterstützung des Bundeswirtschaftsministeriums durchgeführt. Es sei an dieser Stelle verbindlichst gedankt.

Literatur

- ¹ DEBRAS-GUÉDON, J., et I. VOINOVITCH: C. R. Acad. Sci. **249**, 242 (1959). — ² HEGEMANN, F., W. HERT u. W. SCHMIDT; Glastechn. Ber. **31**, 81 (1958); vgl. diese Z. **168**, 154 (1959). — ³ KONOPICKY, K., u. W. SCHMIDT: diese Z. **173**, 358 (1960). — ⁴ MITCHELL, R., u. I. M. ROBERTSON: J. Soc. chem. Ind. **55**, 269 T (1936); vgl. diese Z. **117**, 57 (1939). — ⁵ PIETZKA, G., u. H. CHUN: Angew. Chem. **71**, 276 (1959); vgl. diese Z. **172**, 40 (1960). — ⁶ SCHMIDT, W., u. K. KONOPICKY: Ber. dtsh. keram. Ges. **35**, 317 (1958). — ⁷ SERVIGNE, M., u. G. DE MONTGAREUIL: Chim. analytique **36**, 115 (1954); vgl. diese Z. **145**, 195 (1955).

Dr. K. KONOPICKY, Forschungsinstitut der Feuerfest-Industrie, Mitgliedsinstitut der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen, Bonn, Helmholtzstraße 27

O-Carboxyphenyl Azo Chromotropic Acid (Sodium Salt) as an Analytical Reagent

Part II*

Spectrophotometric Determination of Thorium and Aluminium

By

A. K. MAJUMDAR and C. P. SAVARIAR

With 6 Figures in the Text

(Received December 28, 1959)

In a previous communication⁴, we have fully discussed the applicability of o-carboxyphenyl azo chromotropic acid (sodium salt), named as Chromotrope 2C, as a metallochromic indicator, for the direct titration of thorium, zirconium and iron with EDTA. The present paper describes the effectiveness of chromotrope 2C, as a spectrophotometric reagent, for the determination of traces of thorium and aluminium.

Both these elements thorium and aluminium form bluish-violet and reddish-violet complexes at p_H 3 and 5, respectively, with the absorption maxima at 590 nm. Molar extinction coefficients of the coloured complexes are 21430 and 21530, and the colour systems obey Beer's law from 0.1 to 8 ppm for thorium and 0.1 to 1 ppm for aluminium. Their optimum concentration ranges, however, are from 1.6 to 8 ppm for thorium and 0.2 to 0.8 ppm for aluminium, where the percent relative errors per 1% absolute photometric error are, respectively, 3.06 and 2.94.

The composition of the complexes in solution, as elucidated by the continuous variation and molar ratio methods, suggests a metal to reagent ratio of 2:3 for thorium and a ratio of 1:1 for aluminium. The instability constants for the complexes, as calculated from the absorbance data, are on the order of 10^{-10} for thorium and 10^{-6} for aluminium.

Experimental

Apparatus and Solutions

Uvispek spectrophotometer with 1 cm quartz transmission cells and a Cambridge p_H indicator were the same as reported in a previous paper³.

Thorium Solution. The same thorium solution as used in the previous work³ was used after proper dilution, and a 1×10^{-4} M solution of thorium nitrate was prepared for the study of the composition of the complex.

* Part I, see Z. analyt. Chem. 174, 197 (1960)

A standard solution of aluminium was prepared from Merck's reagent grade sample of aluminium nitrate in a 250 ml flask. This solution contained 5 ml of concentrated nitric acid and 100 ml of absolute methanol. After dilution with water to make up the volume, a portion of it was analysed with oxine to determine its aluminium content. Weaker solutions were prepared by dilution in separate flasks. A 1×10^{-4} M solution of aluminium was also prepared to study the composition of the complex formed by it in solution.

Reagent Solution. A 0.05% solution of chromotrope 2 C was prepared in distilled water for all spectrophotometric studies, excepting those for compositions for which a 1×10^{-4} M solution was prepared.

Buffer solution of p_H 5.0. Hexamine buffer of p_H 5.0 was prepared by dissolving 5 g of hexamine in water, and after adjusting the p_H to 5.0 with 1 N hydrochloric acid, its volume was made up to 100 ml with water.

Spectral Transmittancy Curves

An aliquot portion of the thorium or aluminium solution was taken in a 25 ml flask and to the thorium solution was added 1.0 ml of the reagent before the adjustment of its p_H to 3.0 by 0.01 N hydrochloric acid or caustic soda. Aluminium solution,

on the other hand, needed the addition of 2.5 ml of the reagent and the adjustment of its p_H to 5.0 by 1 ml of the hexamine buffer for the complete development of colour. After dilution to make up its volume to 25 ml, the optical densities of the test and reagent blank solutions were measured against distilled water at different wavelengths.

Figs. 1 and 2 give the graphical representation of the spectral transmittancy of thorium and aluminium complexes and of reagent against distilled water and also of the complexes against the reagent. Both the complexes show maxi-

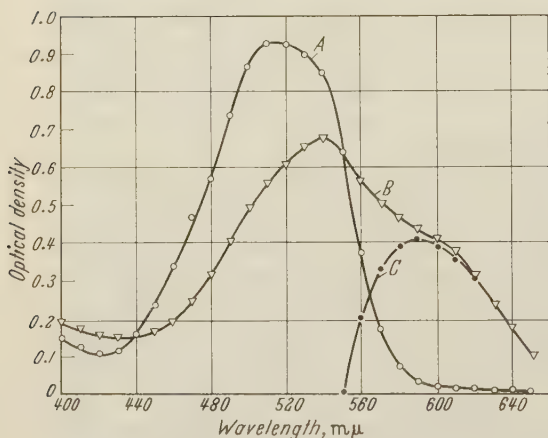


Fig. 1. Spectral transmittancy of reagent and its thorium complex. A 1 ml of 0.05% (w/v) reagent against water blank; B reagent plus 4 ppm of thorium against water blank; C reagent plus 4 ppm of thorium against reagent blank

imum absorption at 590 nm when measured against the reagent blank. This wavelength has been found to be highly favourable for the quantitative analysis as the dye gives comparatively little absorption in this region.

Effect of p_H , Reagent and Acids

The effect of p_H on the two colour systems and the reagent were studied at 590 nm. In Fig. 3, curve A indicates the effect of hydrogen ion concentration on the colour system of thorium (4 ppm of Th) against reagent blank (1.5 ml). Curve B is the effect of p_H on the colour system.

of aluminium (0.5 ppm of Al) measured against a water blank. It was observed that optical density of the thorium and aluminium complex systems was almost constant over the pH ranges of 2.7 to 3.4 and 4.8 to 5.0, respectively. The optical density value of the reagent solution remains the same even when the pH is raised from 2 to 6. The pH of the solutions was adjusted with 0.01 N hydrochloric acid or 0.01 N caustic soda.

The study on the effect of reagent concentration on the colour system formed with 4 ppm of thorium and 0.5 ppm of aluminium suggests that 1.5 ml and 2.5 ml of 0.05% (w/v) reagent solutions were enough for the complete colour development of thorium and aluminium, respectively. Excess of reagent always reduced the colour intensities of the complexes.

Mineral acids, like hydrochloric, nitric and sulphuric have no effect on colour systems whereas perchloric acid and phosphoric acid were found to

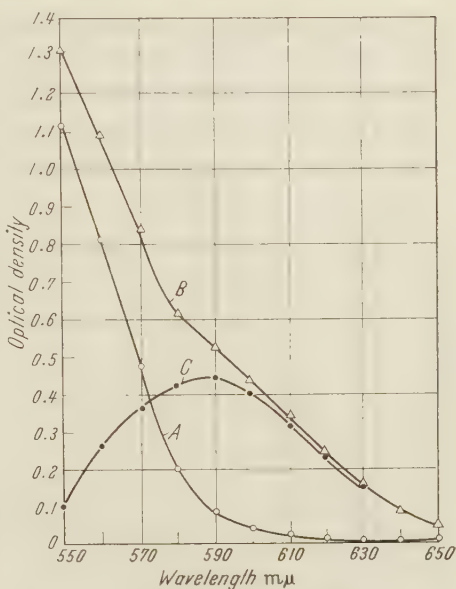


Fig. 2. Spectral transmittancy of reagent and its aluminium complex. A 2.5 ml of 0.05% (w/v) reagent against water blank; B reagent plus aluminium (0.5 ppm) against water blank; C reagent plus aluminium against reagent blank

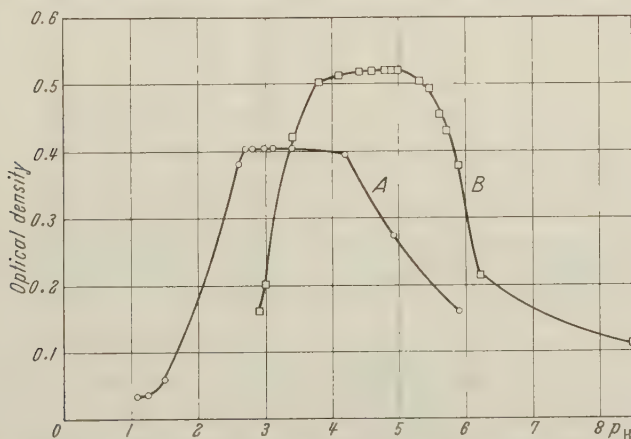


Fig. 3. Effect of pH on the complexes. A Effect of pH on 4 ppm of thorium as complex against reagent blank; B Effect of pH on 0.5 ppm of aluminium as complex against water blank

reduce considerably the colour intensities of the complexes. Acetic acid also affects the colour systems.

Beer's Law, Optimum Range and Photometric Error

The colour systems obey Beer's law from 0.1 to 8 ppm for thorium and 0.1 to 1 ppm for aluminium. Optimum concentration ranges, obtained

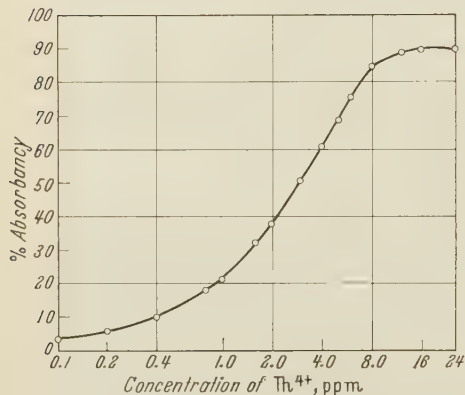


Fig. 4. Standard curve for thorium complex

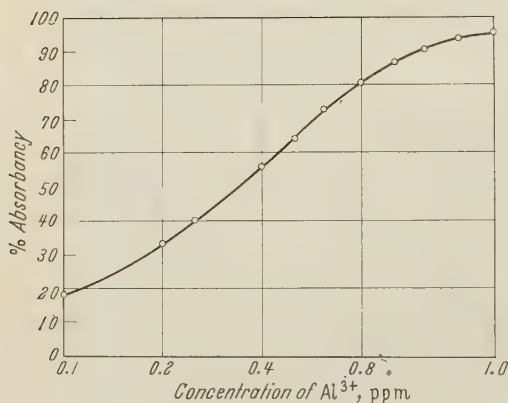


Fig. 5. Standard curve for aluminium complex

from the steep portions of the curves (Figs. 4 and 5), drawn according to the suggestion of RINGBOM⁵, by plotting % absorbancy as ordinate and log concentration as abscissa, are 1.6 to 8 ppm for thorium and 0.2 to 0.8 ppm for aluminium. The sensitivity of the reactions are, respectively, 0.0098 μg per cm^2 and 0.0012 μg cm^2 (SANDELL's definition). The percent relative

Table. *Effect of Diverse Ions in the Determination of Thorium and Aluminium*

Ions	added as	Maximum tolerance limit, ppm	
		for thorium	for aluminium
Li^+	LiCl	100	50
Na^+	NaCl	100	50
K^+	KCl	50	50
NH_4^+	NH_4Cl	75	75
Cd^{2+}	CdCl_2	20	15
Ca^{2+}	CaCl_2	25	20
Sr^{2+}	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	10	10
Ba^{2+}	BaCl_2	20	15
Mg^{2+}	MgCl_2	10	10
SO_4^{2-}	Na_2SO_4	15	10
NO_3^-	KNO_3	15	10

errors per 1% absolute photometric error for the above ranges are 3.06 for thorium and 2.94 for aluminium as calculated according to the suggestion of AYRES¹.

The following cations interfere either by forming coloured complexes with the dye or by reducing the colour intensity of the complexes: titanyl, zirconyl, cerous, ceric, stannous, stannic, uranyl, ferric, nickel, cobalt, bismuth and manganese. Beryllium up to 2 ppm does not interfere with thorium estimation though it affects the estimation of aluminium. Anions,

such as phosphate, fluoride, oxalate, citrate, thiosulphate, vanadate and molybdate must be absent, as they affect the colour intensity. The table shows, respectively, the maximum tolerance limit of non-interfering ions in the determinations of thorium and aluminium.

Composition of the Complex in Solution

The composition of the complexes of thorium and aluminium dyes were studied by the JOB's method of continuous variations² and molar ratio methods. For JOB's method, the absorption of solutions of complimentary mixtures of 12 ml (diluted to 25 ml) of equimolecular solutions (1×10^{-4} M) of thorium and reagent and of aluminium and reagent, respectively, were measured at 590 nm. Fig. 6 gives the graphical representation of the absorption, after proper corrections for the absorption of the reagent. From the curves it appears that in solution thorium and aluminium combine with the reagent in the ratio of 2:3 and 1:1.

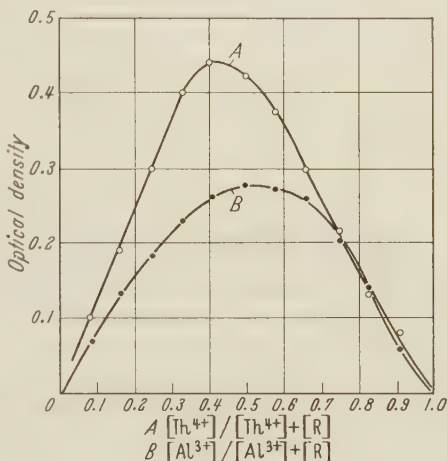


Fig. 6. Job's method of continuous variation.
A thorium complex; B aluminium complex

Molar ratio method confirms the above observation for thorium complex; whereas, for aluminium complex, the method fails to give any definite indication about the composition even when the ionic strength of the solution was increased with potassium nitrate.

Molar Extinction Coefficient, Degree of Dissociation and Instability Constant

The molar extinction coefficients for the thorium and aluminium complexes, as calculated from Beer's law, are, respectively, 21 430 and 21 530.

The degrees of dissociation, α 's, have been calculated³ from the relationship $\alpha = (E_m - E_s)/E_m$ and found to be 0.0246 and 0.5136, respectively. From the values of α , the instability constants, K 's, as worked out from the equation

$$K = \frac{\alpha C (n\alpha C)^n}{C (1-\alpha)}$$

are 4.044×10^{-10} and 1.006×10^{-6} for thorium and aluminium complexes.

Summary

O-carboxyphenyl azo chromotropic acid (sodium salt), named as chromotrope 2C, is used as a new colorimetric reagent for the determination of micro amounts of thorium and aluminium. The blue-violet and red-violet complexes show maximum absorption at 590 nm and the colour systems obey Beer's law from 0.1 to 8 ppm for thorium and 0.1 to 1 ppm for aluminium. However, their optimum concentration ranges are from 1.6 to 8 ppm for thorium and 0.2 to 0.8 ppm for aluminium, where the percent relative errors per 1% absolute photometric error are, respectively, 3.06 and 2.94. The composition of the complexes, as elucidated by the continuous variation method, suggests a metal to reagent ratio of 2:3 for thorium and a ratio of 1:1 for aluminium. The instability constants for the complexes are of the order of 4.044×10^{-10} and 1.006×10^{-6} at 30°C.

References

- ¹ AYRES, G. H.: *Analyt. Chemistry* **21**, 652 (1949); cf. *Z. analyt. Chem.* **131**, 358 (1950). — ² JOB, P.: *R. Acad. Sci.* **180**, 928 (1925); *Chim. analytique* **9**, 113 (1928). — ³ MAJUMDAR, A. K., and C. P. SAVARIAR: *Anal. chim. Acta* (Amsterdam) **21**, 47 (1959). — ⁴ MAJUMDAR, A. K., and C. P. SAVARIAR: *Z. analyt. Chem.* **174**, 197 (1960). — ⁵ RINGBOM, A.: *Z. analyt. Chem.* **115**, 332 (1938/39).

Prof. A. K. MAJUMDAR, Department of Inorganic and Analytical Chemistry,
Jadavpur University, Calcutta - 32 (India)

Atomic Energy Establishment, Cairo (Egypt)

Organic Azo-Dyes in Quantitative Analysis

I. Complexometric Titration of Thorium

By

M. R. ZAKI and K. SHAKIR

(Received December 30, 1959)

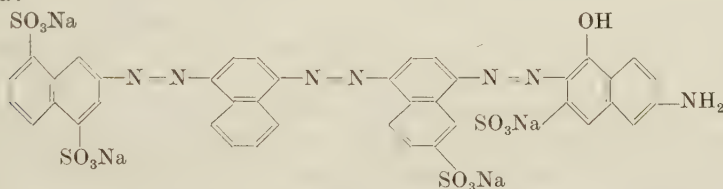
A great number of organic reagents have been recently used for the determination of macro- and micro amounts of different cations. Their use is based mostly on the formation of coloured complexes which are more or less specific for one or other cation.

Employing the Calvin-Bjerrum method, CABELL¹ has obtained evidence for the formation of a stable thorium-EDTA complex of the composition 1:1 having the stability constant 23.2 ($\log K = 23.2$).

Among the various indicators used in the complexometric titration of thorium, SUK and MALÁT⁵ used pyrocathocol violet as a specific indicator for its determination in spite of the great number of interfering

ions which rendered its estimation rather difficult in their presence. DATTA² used 2,7-dinitroso-1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulphonic acid as indicator in complexometric titration of thorium in the p_H range 2.5–3.5. This method based on the fact that the coloured complex is less stable than the thorium-EDTA complex. As little as 3.1 mg of thorium present in 50 ml volume of the solution may be accurately determined. Xylenol orange⁴ has also been used as indicator in EDTA titration with thorium. In low p_H values (less than 2.5) the results were low, while in high p_H values (above 3.5) the colour change became indistinct. TER HAAR⁶ carried out titration of EDTA against thorium nitrate solution using alizarin S and one or two drops of methylene blue as indicator. FRITZ and FORD³ titrated thorium nitrate directly with EDTA in the p_H range 2.3–3.4 using alizarin red S as internal indicator.

The present method has been developed for the microdetermination of thorium in the nitrate form against a standard EDTA-solution using as internal indicator a commercial azo-dye (Eliamina Blue FFL) provided from A.C.N.A. Company (Milano) having the following structural formula:



The method has been found to give accurate results and the endpoint is sharp and reversible. Less than $20\text{ }\mu\text{g}$ thorium per 10 ml solution can be titrated easily and with an error of $\pm 2\%$.

Reagents and Solutions

1. An approximately 10^{-1} M stock solution of analar thorium nitrate dissolved in 0.01 N nitric acid was prepared. Its exact concentration was checked both gravimetrically, by the oxalate method⁸, and volumetrically, by using a standard solution of oxalic acid and alizarin red S as indicator⁷. Different dilutions were prepared from the stock solution.

2. A series of 10^{-1} , 10^{-2} and 10^{-3} M EDTA solutions were prepared from pure sample provided by Merck (Titriplex III). Their molarities were checked by titrating against standard Ca^{2+} solution using murexide as indicator.

3. 0.1 gram of the azo-dye was dissolved in a mixture of 50 ml redistilled water and two to three ml pure ethyl alcohol. The solution was then warmed, left overnight and completed to 100 ml with redistilled water. A diluted solution of the dye was then prepared by pipetting 10 ml of the 0.1 per cent dye solution and diluting it to 100 ml with redistilled water.

4. Pure solutions of the following cations with exact molarities ranging from 10^{-2} to 10^{-3} were prepared: Sb^{5+} , Sn^{4+} , As^{5+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ce^{4+} , U^{6+} , Zr , Ca , Pb^{2+} , Cd , Cu^{2+} , Na , K , Co^{2+} , Ni^{2+} , Al and Cr^{6+} .

Results and Discussion

Effect of p_H Value

The titration of thorium in nitric acid medium against EDTA using eliamina blue FFL as indicator was investigated at different p_H values ranging from 1.5 to 4.0. At low p_H values, namely, below 2.5 the change in the colour at the end-point is not sufficiently distinct. Trials were carried out with higher dye concentration, but as the concentration of the dye solution increased precipitation took place. In the p_H range 2.5 to 3.5 sharp, clear, sensitive and reversible end-points were obtained. The colour at the end-point was from rose to blue. Above p_H 3.5 it was noticed that although sharp end-points were attained, yet more or less lower results were obtained. This is probably attributed to partial precipitation of thorium at such high p_H values.

The p_H values of the thorium nitrate-nitric acid solutions were measured before titration by a model VI Lange p_H -meter.

Effect of the Dye Concentration

Series of titrations were carried out at a definite p_H value (p_H 3.0) using different concentrations of the dye solution, namely, 1.5, 1.0, 0.5 and 0.25 ml of 0.1 per cent dye solution and 1.5, 1.0, 0.5 and 0.25 ml of 0.01 per cent dye solution per 10 ml of thorium nitrate-nitric acid solution. With high dye concentrations the end-point changed from rose to violet blue; while with low ones the colour change was too pale to be detected at the end-point. The middle range of the dye concentration was found to be the most suitable for a sharp, clear and sensitive change of the end point from rose to blue.

Effect of Dilution

Thorium nitrate-nitric acid solutions at p_H 3.0 having the concentration range from about 10^{-2} to 10^{-5} M with respect to thorium ion were titrated against suitable concentrations of EDTA solution so as to bring the volume ratio thorium nitrate-nitric acid: EDTA solution to no more than 1:1. In each titration 1.5 ml of 0.01 per cent dye per 10 ml thorium aliquot was used as indicator. In case of solutions of high thorium concentration, although the end-points were sharp and distinct, yet they possessed slight violet tint. Some trials were carried out to test the effect of heat on the colour change at the end-points specially in case of solutions of high thorium content. It was observed that on heating to about 70°C before titration the violet discrepancy at the end-point disappeared and a sharp blue end-point was attained. In case of solutions of low thorium concentration, there was no need for heating the solution before titration. Results obtained are shown in Table 1.

The results of the present method at p_H 2.5, 3.0 and 3.5 were compared with those obtained by SUK and MALÁT procedure⁵. From the results reported in Table 2, it is evident that the accuracy reached surpasses

Table 1. At p_H 3.0 (1.5 ml 0.01% dye solution per 10 ml thorium aliquot)

Amount of thorium/10 ml		Difference	Per cent error
Taken	Found		
22.460 mg	22.727 mg	+0.267 mg	+1.18
11.230 mg	11.246 mg	+0.016 mg	+0.14
2.246 mg	2.260 mg	+0.014 mg	+0.62
1.123 mg	1.137 mg	+0.014 mg	+1.24
561 μ g	561 μ g	0	0
225 μ g	224 μ g	— 1 μ g	—0.44
22.5 μ g	22 μ g	— 0.5 μ g	—2.22

Table 2. 1.5 ml 0.01% dye solution per 10 ml thorium aliquot

p_H from 2.5 to 3.5 Th found using pyrocatechol violet	p_H 2.5		p_H 3.0		p_H 3.5	
	Th found using Eliamina Blue	% Difference	Th found using Eliamina Blue	% Difference	Th found using Eliamina Blue	% Difference
22.500 mg	22.736 mg	+1.04	22.727 mg	+1.00	22.736 mg	+1.04
11.340 mg	11.250 mg	—0.79	11.246 mg	—0.83	11.370 mg	+0.26
2.238 mg	2.261 mg	+1.02	2.260 mg	+0.98	2.261 mg	+1.02
1.137 mg	1.137 mg	0	1.129 mg	—0.70	1.129 mg	—0.70
224 μ g	226 μ g	+0.89	224 μ g	0	226 μ g	+0.89

other method; higher sensitivities were attained allowing the determination of amounts as low as 23 μ g thorium per 10 ml aliquot, a condition which is still not attained by other indicators.

Effect of Foreign Cations

Since thorium in its ores is always accompanied with other cations, it is of great interest to find out their interferences. Accordingly, a series of titrations using a definite amount of thorium together with varying amounts of one of the following cations were carried out: Sb^{5+} , Sn^{4+} , As^{5+} , Fe^{3+} , Ce^{4+} , U^{6+} , Zr, Ca, Pb, Cd, Cu^{2+} , Na, K, Co, Ni, Mn^{2+} , Al^{3+} and Cr^{6+} . It was found that up to tenfold of each of the following cations, with respect to thorium concentration, had nearly no effect on titration: Sb^{5+} , Sn^{4+} , As^{5+} , Ce^{4+} , U^{6+} , Ca, Pb, Cd, Na, K, Co, Mn^{2+} and Cr^{6+} ; while Fe^{3+} , Zr, Cu^{2+} , Ni and Al disturb and interfere with thorium determination. Trials were carried out to investigate the effect of masking agents on the interfering cations, but it was found to be of reduced effect. So it is advisable to free the thorium sample from these interfering cations by the various possible chemical methods before titration.

Procedure

The sample to be analysed for its thorium content is opened by the suitable chemical process. The interfering cations have to be eliminated by one or other method. The pure thorium solution in the nitrate form is evaporated to dryness and dissolved in a certain volume of 0.01 N nitric acid solution. One millilitre from the solution which may contain up to 20 mg thorium is placed in a conical flask and then diluted with redistilled water (~ 10 ml), so as to bring its p_H from 2.5 to 3.5; 1.5 ml of 0.01 per-cent freshly prepared dye solution is then added. It is preferable to heat the solution to about 70°C just before titration against a standard EDTA solution of suitable concentration. The colour changes at the end-point from rose to blue. By simple calculation one can determine easily the thorium content in the sample.

Summary

Eliamina blue FFL is used as indicator in the complexometric titration of thorium in the p_H range 2.5–3.5. The end-point is sensitive, sharp and obvious. Solutions containing from $20\text{ }\mu\text{g}$ to 20 mg thorium — in the nitrate form — per 10 ml aliquot can be easily titrated. Fe^{3+} , Zr, Cu^{2+} , Ni and Al interfere while Sb^{5+} , Sn^{4+} , As^{5+} , Ce^{4+} , U^{6+} , Ca, Pb, Cd Na, K, Co, Mn^{2+} and Cr^{6+} do not.

References

¹ CABELL, M. J.: *Analyst* **77**, 859 (1952). — ² DATTA, S. K.: *Anal. chim. Acta* (Amsterdam) **16**, 115 (1957); cf. *Z. analyt. Chem.* **157**, 364 (1957). — ³ FRITZ, J. J., and J. J. FORD: *Analyt. Chemistry* **25**, 1640 (1953); cf. *Z. analyt. Chem.* **143**, 215 (1954). — ⁴ KÖRBL, J., and R. PŘIBIL: *Chemist-Analyst* **45**, 102 (1956); cf. *Z. analyt. Chem.* **158**, 210 (1957). — ⁵ SÜK, V., and M. MALÁT: *Chemist-Analyst*, **45**, 30 (1956); cf. *Z. analyt. Chem.* **154**, 137 (1957). — ⁶ TER HAAR, K.: *Analyst* **77**, 866 (1952). — ⁷ VENKATESWARLU, P., A. N. RAMANATHAN and D. NARAYANA RAO: *Indian. J. Med. Res.* **41**, 253 (1953). — ⁸ VOGEL, A. I.: *A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis* sec. Edit. Longmans, Green and Co. (1953).

Dr. MORAD RAMZY ZAKI, Egyptian Atomic Energy Commission, Rue Al-Tahrin, Dokki Cairo, Egypt, UAR

Institut für Warenkunde der Universität Turin, Italien

Chromatographische Trennung des Geraniols vom Linalool

Von

ANGELO CASTIGLIONI und ROSANNA PILLERI

(Eingegangen am 9. Januar 1960)

Über chromatographische Trennungen von Alkoholen und Phenolen darunter auch von Geraniol und Linalool, berichteten E. E. CLAVET und A. L. MONTES¹ im Laufe ihrer Studien über ätherische Öle. Die Trennungen erfolgten in Form der 3,5-Dinitrobenzoate durch Adsorption an Silicagelsäulen. J. M. MILLER und J. G. KIRCHNER⁵ verwendeten zum

Nachweis der Bestandteile der ätherischen Öle, einschließlich Geraniol und Linalool die Trennung durch Chromatographie auf mit einem Adsorbens bedeckten Glasstreifen. CH. UCHIFUJI⁶ beschäftigte sich mit der Chromatographie des Geraniols auf Papierstreifen, auf denen das Adsorbens verteilt war, und K. HAYASHI und Y. HASHIMOTO³ benutzten zur Chromatographie des Geraniols und des Linalools mit Siliconen getränktes Papier.

Wir haben uns mit der Trennung des Geraniols vom Linalool auf gewöhnlichem, vorher nicht behandeltem Chromatographiepapier befaßt. Unter den verschiedenen versuchten Eluierungsmitteln haben wir die besten Resultate mit einer 4%igen wäßrigen Phenollösung (vollkommen rein für Chromatographie) erzielt. Zur Entwicklung bedienen wir uns der von K. KOBERT⁴ angeratenen Reaktion zwischen Phloroglucin und Allylverbindungen in Gegenwart von konzentrierter Salzsäure. Bei der Reaktion auf Papier² färbt sich das Linalool violett, und das Geraniol zeigt eine braune Färbung. Die Trennung ist sehr genau, da das Geraniol in der Nähe des Startpunktes verbleibt, während das Linalool an die Flüssigkeitsfront wandert. Die große Empfindlichkeit der Kobertschen Reaktion gestattet es, die Gegenwart von nur 0,001 g Geraniol oder Linalool zu erkennen.

Um die Trennung durchzuführen, trägt man auf einen Streifen Whatman-Papier Nr. 1 etwa 0,04 ml einer ätherischen oder alkoholischen Lösung auf, die wenigstens 4% Geraniol und Linalool enthält. Man chromatographiert aufsteigend oder absteigend 8–10 Std lang unter Benutzung einer 4%igen wäßrigen Lösung von ganz reinem Phenol als Eluierungsmittel. Den getrockneten Streifen besprüht man mit einer Mischung aus 1 Teil 10%iger Lösung von Phloroglucin in 95%igem Alkohol und 9 Teilen konz. Salzsäure. An der Stelle des Linalools, also in der Nähe der Flüssigkeitsfront, bildet sich ein rotvioletter Fleck, während auf der Startlinie durch Gegenwart von Geraniol ein mehr oder minder intensiv brauner Fleck erscheint. Es kann auch vorkommen, — besonders wenn die Dauer der chromatographischen Behandlung verkürzt worden ist, — daß sich das Linalool nicht gänzlich vom Geraniol getrennt hat, und daß folglich auch der durch das Geraniol entstandene Fleck anfangs eine rosaviolette Färbung zeigt. Einige Stunden nach dem Besprühen wird jedoch auch in einem solchen Falle der durch das Geraniol verursachte Fleck deutlich braun.

Literatur

- ¹ CLAVET, E. E., u. A. L. MONTES: *An. Asoc. quím. argent.* **41**, 99 (1953); vgl. diese Z. **146**, 46 (1955). — ² FEIGL, F.: *Spot Tests II*, B. Elsevier (1954), S. 226. — ³ HAYASHI, K., u. Y. HASHIMOTO: *Pharm. Bull. (Tokyo)* **4**, 494 (1956); vgl. *Chem. Abstr.* **51**, 13320 (1957). — ⁴ KOBERT, K.: diese Z. **46**, 711 (1907). — ⁵ MILLER, J. M., u. J. G. KIRCHNER: *Analyt. Chemistry* **25**, 1107 (1953); vgl. diese Z. **142**, 121 (1954). — ⁶ UCHIFUJI, CH.: *Koryo (Aromatics)* **18**, 12 (1951); vgl. *Chem. Abstr.* **46**, 7544 (1952).

Prof. A. CASTIGLIONI, Institut für Warenkunde der Universität, Piazza Arbarello 8, Turin (Italien)

Einfache Methode für die mercurimetrische Bestimmung von Thiophen

Von

MIECZYŚLAW WROŃSKI

(Eingegangen am 11. Januar 1960)

Für die mercurimetrische Bestimmung von Thiophen hat man gravimetrische Methoden vorgeschlagen, die auf dem Abfiltrieren, Trocknen und Wägen des unlöslichen Mercurationsproduktes beruhen¹. Diese Methoden sind zeitraubend und nicht sehr genau. Auch die amperometrische Titration², bei der eine bestimmte Menge Quecksilbersulfat mit der zu untersuchenden Thiophenlösung titriert wird, dauert 1 Std und die Ergebnisse sind mit Fehlern von $\pm 5\%$ behaftet.

In der vorliegenden Arbeit wird eine neue Methode für die mercurimetrische Bestimmung von Thiophen in Benzol vorgeschlagen, die auf demselben Prinzip wie die mercurimetrische Bestimmung von Allylalkohol³ beruht. Es hat sich nämlich gezeigt, daß sich das mercurierte Thiophen unter gewissen Bedingungen mit Thioglykolsäure sehr genau titrieren läßt. Aus der Abnahme des Verbrauches an Thioglykolsäure nach der Mercuration kann der Gehalt an Thiophen berechnet werden.

Experimenteller Teil

Reagentien

1. *0,02 n Thioglykolsäurelösung* wird bereitet indem man 200 ml 0,1 n Thioglykolsäure³ mit 50% Methanol auf 1 l verdünnt. Unter Stickstoff ist die Lösung lange Zeit haltbar, in Berührung mit Luft ändert sich dagegen der Titer rasch und muß oft überprüft werden.

2. *0,1 n Quecksilberperchloratlösung* wird durch Versetzen von 100 ml 1 n $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung mit 25 ml 60%iger Perchlorsäure und Verdünnen mit Methanol zu 1 l erhalten. Die Lösung ist gut haltbar.

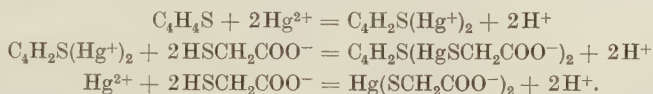
3. *0,02%ige Lösung von Thiofluorescein* in verdünnten Ammoniak wird jeweils frisch bereitet.

Die Titer der Thioglykolsäure- und der Quecksilberperchloratlösungen werden mit Lösungen von bekanntem Thiophengehalt festgestellt.

Ausführung

Man verdünnt 5–20 ml Benzol, das 0,01–2% Thiophen enthält, mit Methanol auf 100 ml und versetzt 5–20 ml dieser Lösung in einem 200 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 2–5 ml der Quecksilberperchloratlösung, so daß auf 1 Mol Thiophen wenigstens 2,5 Mole Hg^{2+} kommen. Nun erhitzt man den Kolbeninhalt bei aufgesetztem, 30 cm langem Luftkühler über einer kleinen Flamme zum Sieden und

kocht unter kräftigem Rühren 1–4 min lang (die Kochdauer hängt von der Verdünnung und dem Überschuß an Quecksilberperchlorat ab). Das kräftige Rühren soll die Bildung eines Niederschlages verhindern, der fest an der Kolbenwand haftet und so der späteren Titration entgeht. Die Lösung wird unverzüglich abgekühlt, mit 1 ml 2 n NH_4OH -Lösung, 25–40 ml Methanol und 1 ml Thiofluoresceinlösung versetzt und mit Thioglykolsäure bis zum bleibenden Farbumschlag nach Blau titriert. Unter den gleichen Bedingungen titriert man die vorgegebene Quecksilberperchloratlösung. Aus dem Unterschied wird der Gehalt an Thiophen berechnet, indem man berücksichtigt, daß im Sinne der folgenden Gleichungen zwei Äquivalente Quecksilber 1 Mol Thiophen entsprechen:



Einige Ergebnisse sind in der Tabelle angeführt.

Tabelle. *Bestimmung von Thiophen in Benzol*

mg Thiophen		Abweichung %	mg Thiophen		Abweichung %
gegeben	gefunden		gegeben	gefunden	
1,07	1,06	– 0,9	3,21	3,19	– 0,6
1,50	1,52	+ 1,3	4,28	4,23	– 1,1
2,14	2,16	+ 0,9			

Zusammenfassung

Es wird eine neue mercurimetrische Bestimmungsmethode für Thiophen beschrieben, die auf der Umsetzung mit Quecksilber(II)-perchloratlösung und der damit verbundenen Abnahme des ionogenen Quecksilbers beruht. Man erwärmt die Probe in Methanol mit Quecksilberperchloratlösung und titriert nach Zusatz von Ammoniak mit Thioglykolsäure in Anwesenheit von Thiofluorescein als Indicator.

Literatur

- ¹ MITCHELL, J., jr., I. M. KOLTHOFF, E. S. PROSKAUER u. A. WEISSBERGER: Organic Analysis, Intersci. Publ., New York-London 1953, Vol. I, S. 355–359. —
² POZDEEWA, A. G., u. A. G. STROMBERG: Zavodskaja Laborat. **18**, 683 (1952). —
³ WROŃSKI, M.: diese Z. **169**, 351 (1959); **171**, 177 (1959).

Dr. M. WROŃSKI, Łódź, Nowotkistraße 18 (Polen)

Aus dem Institut für medizinische Chemie der Universität Uppsala

Über die Verwendbarkeit einiger Metalloxyde in der organischen Elementaranalyse

Von

WOLFGANG J. KIRSTEN

(Eingegangen am 15. Januar 1960)

In dieser Zeitschrift veröffentlichten KAINZ u. HAINBERGER⁵ eine interessante Arbeit über die Verwendbarkeit verschiedener Metalloxyde zur Stickstoffbestimmung. Sie verbrannten ein gemessenes Volumen Methan bei verschiedenen Temperaturen mit den verschiedenen Oxyden und maßen das Volumen unverbrannten Gases, das die Rohrfüllung passierte. Sie fanden dabei, daß die verschiedenen Oxyde — MnO_2 , Pb_3O_4 , Co_3O_4 , Mn_3O_4 , CuO , NiO — unter den gewählten Versuchsbedingungen verschiedene Temperaturen benötigen, um die eingeführte Methanprobe quantitativ zu verbrennen. Sie fanden weiter, daß diese Temperaturen Funktionen der Zersetzungstemperatur der betreffenden Oxyde sind. Das Intervall zwischen der niedrigsten Temperatur, bei der eine quantitative Verbrennung erreicht wird, und der Temperatur, bei welcher der Zersetzungsdruck einen bestimmten Wert (augenscheinlich 200 Torr) erreicht, bezeichnen sie als den „Arbeitsbereich“ des betreffenden Oxydes. Für CuO finden sie auf diese Weise den Bereich von 750 bis mindestens 1000°C (⁵, Abb. 3), und sie meinen, daß das Co_3O_4 für die Stickstoffbestimmung am geeignetsten sei, weil die Temperatur der quantitativen Methanverbrennung etwa 90°C tiefer liegt als beim Kupferoxyd.

Dazu ist folgendes zu bemerken: Wenn Kohlendioxyd über ein Metalloxyd streicht, das einen Zersetzungsdruck von 200 Torr hat, besteht das Gas, welches das Metalloxyd verläßt aus 26% Sauerstoff und 74% Kohlendioxyd, und es behält diese Zusammensetzung theoretisch, bis sich das Metalloxyd vollständig zersetzt hat. An der Einstromseite wird das Oxyd zuerst zersetzt, und die Zersetzung schreitet bis zum Ende des Rohres fort. Hat man eine mittelständige Kupferfüllung, so beginnt die Zersetzung gleichzeitig an der Einstromstelle und hinter dem Kupfer, welches gleichzeitig oxydiert wird.

Wenn man eine genügend große, endständige Kupferfüllung benützt, das Rohr zwischen den Analysen kühlt und alle Heißspülzeiten auf das Mindestmögliche einschränkt, ist ein Oxyd unter diesen Umständen möglicherweise verwendbar, obgleich die starke Gasumsetzung im Rohre

die Genauigkeit der Analyse sehr stark beeinträchtigt, da die Oxyde und das Kupfer immer geringe Mengen Verunreinigungen enthalten, die bei der Umsetzung frei werden. Weiter ist die Gefahr von Seitenreaktionen von Stickoxyden beträchtlich^{6,8}. Und natürlich ist das Oxydationspotential des entstehenden tieferen Oxydes geringer als das des ursprünglichen, was die Effektivität der Rohrfüllung schnell herabsetzt. Bei den meisten gebräuchlichen Stickstoffbestimmungsmethoden nach DUMAS hält man deshalb auf Grund langjähriger Erfahrung die permanente Rohrfüllung von CuO sogar beträchtlich unterhalb der von KAINZ u. HAINBERGER angegebenen Mindesttemperatur, was dadurch ermöglicht wird, daß man die Verbrennungsgase zweimal über heißes Oxyd leitet oder für die Verbrennung eine ganz langsame Strömungsgeschwindigkeit benützt.

Bei vielen modernen Stickstoffbestimmungsmethoden hält man die permanente Füllung des Verbrennungsrohres konstant im Ofen auf Arbeitstemperatur, um die nötigen Spülzeiten zu verkürzen und die Blindwerte, die durch Absorption von Luft in Gummischläuchen und Hahnfett entstehen, zu vermeiden. In diesem Falle wird die Zersetzung des Oxydes auch zwischen den Analysen nicht abgebrochen, und damit wird die Möglichkeit, eine hohe Verbrennungstemperatur zu benützen, weiter eingeschränkt.

Wenn man die von KAINZ u. HAINBERGER angegebenen Mindesttemperaturen als richtig betrachtet — und es liegt kein Grund vor, sie zu bezweifeln, da anderweitig ähnliche Befunde gemacht worden sind — und wenn man aus oben angegebenen Gründen mit einem Oxyd arbeiten will, das bei der verwendeten Temperatur stabil ist, so bleibt eigentlich nur für das Nickeloxyd ein ordentlicher Arbeitsbereich übrig. Es verbrennt Methan quantitativ bei 850°C. Über seinen Sauerstoffdruck finden sich einander widersprechende Angaben, er stört aber die Stickstoffbestimmung erfahrungsgemäß bei 1000°C noch nicht. Das Nickeloxyd nimmt auch in anderer Hinsicht eine Sonderstellung ein: Es oxydiert den Stickstoff von organischen Stickstoffverbindungen nicht zu Stickoxyden, wodurch eine wesentliche Fehlerquelle vermieden wird. Dies erübrigt auch die Verwendung einer besonderen Metallfüllung für die Reduktion von Stickoxyden und die Zurückhaltung von Zersetzungssauerstoff.

Das Nickeloxyd und das Kobaltoxyd wurden schon im Jahre 1911 von A. KURTENACKER⁹ in einer überzeugenden Arbeit als Sauerstoffüberträger für die Elementaranalyse empfohlen. Daß diese beiden Oxyde erst in den letzten Jahren eine allgemeinere Verwendung erlangt haben^{1-3,6,11,12}, dürfte seinen Grund — außer in der leichten Erhältlichkeit des Kupferoxydes in reiner Form — auch in einigen Schwierigkeiten haben, die mit der Verwendung dieser Oxyde verbunden sind.

Die meisten käuflich erhältlichen Präparate von Nickeloxyd und Kobaltoxyd sowie von anwendbaren Salzen sind so stark von Alkalien und Erden verunreinigt, daß sie für die Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung nicht anwendbar sind. Auch durch mehrtägige Extraktion der Oxyde mit Wasser im Soxhlet werden sie nicht rein^{genug}. Brauchbare Oxyde können in folgender Weise dargestellt werden:

Metallpulver oder Carbonat wird im Wasserstoffstrom etwa 20 min lang bei 800° C geglüht und unter Wasserstoff erkalten gelassen. Das Metall wird schnell in eine Extraktionshülse geschüttet, die sofort in einen Soxhlet-Extraktor mit schon kochendem Wasser gegeben wird. Nach Extraktion über Nacht wird das Metall in der geringstmöglichen Menge reiner konzentrierter Salpetersäure gelöst und, soweit wie es ohne Zersetzung möglich ist, eingedunstet. Ungefähr 50 g des konzentrierten Nitrates werden dann in einer Quarz- oder Porzellanschale mit einem großen Bunsenbrenner mit leuchtender Flamme schnell zersetzt. Die Flamme soll die Schale ganz umgeben. Das schaumige, nitrathaltige Oxyd wird dann in einem Quarztiegel zur vollständigen Zersetzung bei 800° C geglüht. Das Kobaltoxyd ist dann sofort verwendbar. Das Nickeloxyd sintert zunächst etwas⁹ und sollte deshalb mindestens 4 Std lang bei 950° C geglüht werden, ehe es in das Verbrennungsrohr gefüllt wird.

Für die Stickstoffbestimmung ist das Nickeloxyd, das durch Glühen des Nitrates hergestellt wurde, nicht verwendbar, da es — wie auch die auf gleiche Weise hergestellten MnO_2 , Co_3O_4 , CuO und wahrscheinlich auch andere Oxyde — beträchtliche Mengen gebundenen Stickstoff enthält. Der Stickstoff kann durch Erhitzen unterhalb der Zersetzungstemperatur des Oxydes nicht beseitigt werden, er wird aber frei, wenn das Oxyd von Wasserstoff oder organischen Gasen reduziert wird. Wahrscheinlich sitzen die Stickstoffatome in unregelmäßiger Verteilung an Stelle von Sauerstoffatomen im Kristallgitter des Oxydes^{8*}.

Ein geringer Alkali- oder Erdalkaligehalt des Nickeloxydes stört aber die Stickstoffbestimmung nicht. Das Oxyd kann deshalb gut durch Granulieren von handelsüblichem Oxydpulver hergestellt werden⁶:

1 kg gefälltes p.a. Nickeloxydpulver wird mit 150 g p.a. Nickelsulfatheptahydrat mit Wasser zu einem dicken Brei verrührt, der bei 150° C getrocknet wird. Der erhaltene Kuchen wird auf passende Größe zerkleinert und die Körner werden bei 1000° C im Sauerstoffstrom geglüht, wobei das Schwefeltrioxyd entweicht. Es muß quantitativ vertrieben werden!

Das auf diese Weise erhaltene Oxyd besteht aus harten, aber porösen Körnern, die im Verbrennungsrohr nicht sintern. Es wird nach jeder Verwendung durch Glühen in Sauerstoff regeneriert und kann viele Jahre lang verwendet werden. Solches Oxyd ist jetzt auch im Handel erhältlich^{**}.

* Daß KAINZ und HAINBERGER bei ihren Versuchen teilweise aus den Nitraten hergestellte Oxyde verwendet haben, dürfte ihre Resultate nur unbedeutend beeinflussen haben, da die Stickstoffmengen gegenüber den unverbrannten Methanmengen in den meisten Fällen vernachlässigbar klein sind.

** Nicroma, Klara Västra Kyrkogata 7, Stockholm.

Eine weitere Schwierigkeit, die vor allem der Verwendung von Nickeloxyd entgegenstand, war die schlechte Haltbarkeit von elektrischen Öfen und Quarzrohren bei hohen Temperaturen. Diese kann jedoch durch Arbeiten der letzten Jahrzehnte (Öfen:^{7,10}, Quarzrohre:^{1,6}) als vollständig überwunden gelten.

Bei der Verwendung von Nickeloxyd bei 1000°C als Rohrfüllung für die Stickstoffbestimmung kann die Substanz mit einem gleichförmig vorrückenden Ofen in 7–10 min quantitativ vergast und aus dem Rohr gespült werden⁶.

In diesem Zusammenhang sei noch auf die elegante Substanzvergasungsmethode von HOZUMI u. KINOSHITA⁴ hingewiesen:

Ein Schiffchen mit Kobaltoxyd Co_3O_4 wird vor das Substanzschiffchen gestellt und beide werden gleichzeitig stationär erhitzt. Bei 850°C ist die Substanz verdunstet, und die destillierbaren Anteile sind in die Rohrfüllung gewandert. Nun beginnt das Kobaltoxyd Sauerstoff abzugeben, der über das Substanzschiffchen strömt und die Kohlereste verbrennt.

Zusammenfassung

Die Verwendbarkeit von Kobaltoxyd und Nickeloxyd zur Elementaranalyse, insbesondere zur Stickstoffbestimmung, wird diskutiert und Darstellungsmethoden für brauchbare Oxyde werden beschrieben.

Literatur

- ¹ BELCHER, R., u. A. M. G. MACDONALD: *Mikrochim. Acta* **1956**, 1111; vgl. diese Z. **154**, 370 (1957). — ² CLARK, S. J., u. B. DANDO: *Mikrochim. Acta* **1955**, 1012; vgl. diese Z. **153**, 286 (1956). — ³ HOLT, P. F., u. B. P. HUGHES: *J. chem. Soc. (London)* **1955**, 95; vgl. diese Z. **148**, 285 (1955/56). — ⁴ HOZUMI, K., u. S. KINOSHITA: *J. pharmac. Soc. Japan* **76**, 1167 (1956); vgl. diese Z. **158**, 216 (1957). — ⁵ KAINZ, G., u. L. HAINBERGER: diese Z. **169**, 406 (1959). — ⁶ KIRSTEN, W. J.: *Analyt. Chemistry* **19**, 925 (1947); **22**, 358 (1950); **29**, 1084 (1957); *Mikrochim. Acta (Wien)* **40**, 121 (1952); vgl. diese Z. **137**, 43 (1952/53); **142**, 71 (1954); **161**, 377 (1958). — *Comprehensive Analytical Chemistry*, Elsevier, Amsterdam (im Druck). — ⁷ KIRSTEN, W. J.: *Analyt. Chemistry* **25**, 805 (1953); vgl. diese Z. **142**, 68 (1954). — ⁸ KIRSTEN, W. J., u. B. W. GRUNBAUM: *Analyt. Chemistry* **27**, 1806 (1955); vgl. diese Z. **153**, 286 (1956). — ⁹ KURTENACKER, A.; diese Z. **50**, 548 (1911). — ¹⁰ SCHÖNIGER, W.: *Mikrochim. Acta (Wien)* **1954**, 320; vgl. diese Z. **145**, 355 (1955). — ¹¹ SYNEK, L., u. M. VEČEŘA: *Chem. Listy* **51**, 1551 (1957); vgl. diese Z. **161**, 281 (1958). — ¹² VEČEŘA, M., D. ŠNOBL u. L. SYNEK: *Mikrochim. Acta (Wien)* **1958**, 9; vgl. diese Z. **163**, 384 (1958).

Assist. WOLFGANG J. KIRSTEN, Mikroanalytlaboratoriet, Uppsala Universitets Medicinsk-Kemiska Institution, Uppsala (Schweden)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie *

III. Analyse organischer Stoffe

2. Qualitative und quantitative Analyse

Über Versuche zur Trennung der gesättigten isomeren C₅-Alkohole mittels Gas-Verteilungschromatographie berichten F. KUFFNER und D. KALLINA¹. An Polyäthylenglykol (Carbowax 300) auf Kieselgur (Celite 545; 125–500 μ Korn-durchmesser) 30 : 100 wird bei 100°C und einem Trägergasdurchfluß von 50 ml N₂/min keine vollständige Trennung erhalten, da im Verlauf des Chromatogrammes nie die Nullinie erreicht wird. 1,1-Dimethyl-propanol (I), 2,2-Dimethyl-propanol (II), 3-Methyl-butanol-(2) (III) und Pentanol-(1) (VIII) ergeben jedoch deutlich separierte Zacken, während die Paare Pentanol-(3) (IV)/Pentanol-(2) (V) sowie 2-Methyl-butanol-(1) (VI)/3-Methyl-butanol-(1) (VII) nur je 1 Zacke ergeben. — Auch bei der Verwendung von Ricinusöl bzw. Lanolin als flüssiger Phase auf Celite 545 (20 : 100) gehen die Banden nur in „günstigen Fällen“ zur Nullinie zurück. An Lanolin bleiben II und III sowie VI und VII ebenfalls vollständig ungetrennt, während an Ricinusöl (90°C; N₂-Durchfluß 3,2 l/Std) lediglich VI und VII völlig ungetrennt bleiben. Alle verwendeten Säulen waren 182 cm lang (8 mm $\varnothing$). Eine Verdoppelung der Säulenlänge soll keine Verbesserung der Trennung bewirken.

¹ Mh. Chem. 90, 463–466 (1959). Univ. Wien (Österreich).

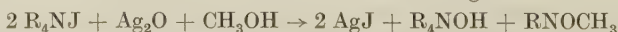
E. BAYER

Das gaschromatographische Verhalten von 11 Schwefelverbindungen im Siedebereich von 58–126°C (Mercaptane, Thiophene, Diäthylsulfid u. a.) bei Verwendung von β,β' -Iminodipropionitril und „White Oil“ als stationäre Phasen auf Celite beschreibt J. H. KARCHMER¹. Die Retentionsvolumina werden mitgeteilt und die $\log V_R$ -Werte aus der einen Säule als Funktion der $\log V_R$ -Werte der anderen Säule dargestellt. — Arbeitsbedingungen. Es wurde mit einem Fraktometer Modell 154 (Perkin-Elmer & Co.) bei 84°C und mit Helium bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 70 ml/min gearbeitet. Als Trägermaterial diente Celite (Johns-Manville Nr. 545) mit einer Belegung von 28,6 bzw. 25,0% stationärer Phase. Die Säulenlänge betrug 2 m. Die Proben (0,003 ml) wurden in n-Heptan und/oder Benzol gelöst aufgegeben.

¹ Analyt. Chemistry 31, 1377–1379 (1959). Huble Oil & Refining Co., Baytown, Tex. (USA).

D. JENTZSCH

Die starke Tetra-n-butylammoniumbase besteht nach den Untersuchungen von M. L. CLUETT¹ nicht aus reinem Tetraalkylammoniumhydroxyd, sondern aus einem 1 : 1-Gemisch von Hydroxyd und Methoxyd, sofern sie nach R. H. CUNDIFF und P. C. MARKUNAS² durch die Reaktion von Tetra-n-butylammoniumjodid mit Silberoxyd in wasserfreiem Methanol nach der Gleichung



dargestellt worden ist. Diese Vorstellung ergibt sich konsequent aus den Analysen zur Bestimmung des Gesamtbasis- und des Hydroxydgehalts durch Rücktitration überschüssiger Salzsäure mit Natronlauge bzw. durch Bestimmung des bei der Neutralisation mit überschüssigem Eisessig gebildeten Wassers nach KARL FISCHER. Sie

dürfte allgemein für Titranten gelten, die aus quarternären Ammoniumhalogeniden mit Silberoxyd in wasserfreien Alkoholen erhalten werden.

¹ Analyt. Chemistry **31**, 610—611 (1959). Grasselli Chem. Dept., E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del. (USA). — ² Analyt. Chemistry **28**, 792 (1956); vgl. diese Z. **155**, 281 (1957).
E. BANKMANN

Dialkyl- und Diaryldithiophosphate können nach A. I. BUSEV und M. I. IVANJUTIN¹ mit großer Genauigkeit bestimmt werden, wenn man sie in stark alkalischer Lösung mit Jod oxydiert. Die Reaktion geht nach $(RO)_2PSS^- + 6 J_2 + 20 OH^- \rightarrow (RO)_2POO^- + 2 SO_4^{2-} + 12 J^- + 10 H_2O$ (Zahlen im Original verdrukt? D. Red.) vor sich (R = Alkyl oder Aryl). Der Jodüberschuß wird nach dem Ansäuern zurücktitriert. Das Verfahren gestattet die genaue Bestimmung kleiner Metallmengen in Form der Dithiophosphate. Als Beispiel beschreiben die Verf. die *Bestimmung von Cadmium*. — *Arbeitsweise*. Aus neutraler oder saurer Lösung fällt man die mindestens 0,01 m Cadmiumlösung mit einem 1,5—2fachen Überschuß von 0,05 n Nickeldiäthylthiophosphatlösung und verdünnt nach 5—10 min mit der gleichen Menge Wasser. Dann filtriert man und wäscht 3—4 mal mit Wasser. Den Rückstand behandelt man mit Alkali und gibt Jodlösung im Überschuß dazu, die Lösung soll nach der Jodzugabe 1 n an Alkali sein. Die Lösung trübt sich anfangs und wird dann klar. Dann säuert man mit Schwefelsäure an und titriert mit Thiosulfatlösung den Jodüberschuß zurück. Feste Dithiophosphate von Metallen, die in alkalischer Lösung als Metallhydroxyde ausfallen, werden mit CCl_4 durchfeuchtet und mit der nötigen Menge Alkalilauge geschüttelt. Das Dithiophosphat geht in die wäßrige Phase und wird wie oben bestimmt. Der mittlere Fehler der Cd-Bestimmung liegt bei etwa $\pm 0,5\%$.

¹ Ž. anal. Chim. **14**, 244—245 (1959). [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Staatl. Lomonosov-Univ. Moskau.
K. HERTZOG

Quantitative Bestimmung von Tetraalkyltetrazonen. E. M. BENS und W. R. McBRIDE¹ haben *Tetrazone* gaschromatographisch getrennt und quantitativ bestimmt. *Tetramethyltetrazon(I)*, *1,1-Diäthyl-4,4-dimethyl-tetrazon(II)* und *Tetraäthyltetrazon(III)* werden bei 70° C an einer 1,09 m langen mit 10% Polyäthylenglykol 400 (Gemex Chem. Co) auf Schamottemehl (C_{22} -fire-brick) gefüllten Säule bei einem Trägergasdurchfluß von 80 ml He/min vollständig getrennt. Bei der quantitativen Bestimmung stehen die Bandenflächen in einer linearen Beziehung zu der Konzentration der Tetraalkyltetrazone, während die Bandenhöhen keine geradlinigen Eichkurven ergeben. Die Tetrazone können auch nach Passieren des Detektors in einer üblichen Auffangvorrichtung gesammelt werden, wobei die Zuleitungen mit Asbest isoliert werden müssen. Die wiederaufgefangenen Substanzen werden spektralphotometrisch bestimmt an Hand der mittels reiner Substanzen erhaltenen Spektren. Die Reinheit der Tetrazone kann durch das Verhältnis der Extinktionen bei 277 und 248 nm kontrolliert werden. Über die teilweise Trennung auch anderer Alkyltetrazone wird berichtet und auf die Schwierigkeiten hingewiesen, die einer quantitativen Wiedergewinnung der höhersiedenden Homologen bei der gewählten experimentellen Anordnung (Zuleitung zu den Sammelgefäßen ohne Beheizung!) entgegenstehen.

¹ Analyt. Chemistry **31**, 1379—1383 (1959). U.S. Naval Ordnance Test Station, China Lake, Calif. (USA).
E. BAYER

Silicium-organische Verbindungen können nach A. LEE SMITH und J. A. McHARD¹ vorteilhaft IR-spektroskopisch bestimmt werden. Die in diesen Verbindungen vorkommenden Gruppen haben charakteristische Banden mit verhältnismäßig hoher Extinktion (Si-H 4,4—4,8; 10,5—12,5; Si-CH₃ 7,8—8; 11,6 bis

13,1; Si-C₂H₅ 8,0–8,1; 9,8–10,0; 10,3–10,6; Si-C₆H₅ 7,0; 8,9; 13,7; 14,3–14,5; Si-O-CH₃ 3,5; 8,4; Si-O-CH₂-R 8,4–8,8; 9,1–9,3; 10,1–10,6; Si-O-Aryl 10,3–10,9; Si-Cl 16,5–24,0; Si-OH 2,7–3,1; 10,5–12,0; Si-O-Si 8,9–9,9; Si-CH=CH₂ 6,2–6,3; 9,9–10,0 und 10,2–10,6 μ). Die einzelnen Verbindungstypen können demnach leicht aus den IR-Spektren nachgewiesen und bestimmt werden. Die Arbeit enthält die Spektren von fünf *alkylierten* und *arylierten* Chlorsilanen von 2–26 μ in CCl₄ bzw. CS₂, vier von *Polysiloxanen* von 2–16 μ und vier Spektren von *vernetzten Siliconen* von 2–16 μ in CCl₄ und CS₂. Ferner wird ausführlich die Handhabung leicht hydrolysierbarer Proben und die übliche Aufnahmetechnik beschrieben. Weiterhin werden die Vor- und Nachteile der UV-, Raman-, der Emissionsspektroskopie und der Massenspektrometrie kurz besprochen. Mittels Ramanspektroskopie können besonders leicht die langwelligen Si-Br und Si-J Schwingungen, ferner die symmetrischen Si-Si Schwingungen erkannt werden. Mit der Massenspektrometrie kann das Molgewicht direkt bestimmt werden. Die UV-Absorption hat nur für Arylverbindungen Interesse. Besonders zu erwähnen ist die ausführliche Literaturübersicht über spektroskopische Methoden zur Identifizierung von silicium-organischen Verbindungen (58 Zitate).

¹ Analyt. Chemistry **31**, 1174–1179 (1959). Dow Corning Corp., Midland, Mich. (USA).
H. SPECKER

Zur chromatographischen Trennung kleinster Mengen von 2,4-Dinitrophenylhydrazonen (DPH) aliphatischer Ketone verfährt W. G. JENNINGS¹ nach folgender *Arbeitsweise*. Man stellt die DPH nach der Methode von R. L. SHRINER, R. C. FUSON und D. Y. CURTIN² her und kristallisiert sie aus Äthanol oder Äthanol-Wasser um. Dann füllt man in eine 9 × 250 mm große Chromatographieröhre 10 g einer gleichmäßigen Mischung gleicher Gewichtsteile Hyflo Super-Cel und technischem Nitromethan in 12–15 gleichgroßen Anteilen, wobei man durch sorgfältiges Eindringen der Masse mit einem Holzstempel für eine möglichst gleichmäßige Füllung der Röhre sorgt. Die Höhe der Füllung soll 122–125 mm betragen. Schließlich spült man den Überschuß des Nitromethans durch Nachwaschen mit 30–40 ml mit Nitromethan gesättigtem technischen Hexan aus der Packung, ohne daß diese trocken läuft. Nun bringt man Mischungen von zwei DPH in Mengen von je etwa 0,3 mg auf die Spitze der Säule, löst sie in 0,5–1,0 ml des genannten Lösungsmittels und drückt die Lösung mittels Stickstoff in die obere Schicht der Kolonne. Vor dem Trockenlaufen gibt man nochmals 0,5–1,0 ml Lösungsmittel zu und eluiert, wenn auch dieses in die Säule eingedrungen ist, aus einem über der Säule angebrachten Behälter mit nitromethangesättigtem Hexan. Wenn die fester sitzende Komponente einen Weg von etwa 100 mm in der Füllung der Röhre zurückgelegt hat, bestimmt man den Abstand der beiden, nunmehr getrennten DPH von der Spitze der Kolonne. Das aus den gemessenen Abständen berechnete Verhältnis wird als Bezugsverhältnis R bezeichnet. Es ist für jeden Stoff konstant und proportional seinem Molekulargewicht (Tabelle mit R-Werten und Diagramm ihrer linearen Proportionen im Original).

¹ Analyt. Chemistry **31**, 1117–1118 (1959). Univ. Davis, Calif. (USA). —

² „Systematic Identification of Organic Compounds“ Wiley, New York, 1956.

K. SÖLLNER

Zur chromatographischen Trennung höherer aliphatischer, benachbarter, gesättigter, paariger und unpaariger Monosäuren benutzen R. PERRON und A. POURCHEZ¹ die Methode von J. BOLDINGH² in Verbindung mit der kontinuierlichen Lösungsmittelveränderung nach K. O. DONALDSON, V. J. TULANE und L. M. MARSHALL³. Die Kautschuksäule von niedrigem Vulkanisationsgrad wird mit

„Essence E“ als stationärer Phase vorbereitet. Statt dieser kann auch Erdnußöl verwendet werden. Als Lösungsmittel dienen wäßrige Acetonlösungen von verschiedener Stärke. Vor Versuchsbeginn wird die Säule mit 1 ml 10% iger Essigsäure in A_{30} und dann mit A_{30} so lange gewaschen bis Säurefreiheit erreicht ist. (A_{30} = 30 Vol.-% Aceton in Wasser). Von den zu trennenden Fettsäuren werden 15–25 μ g in 1 ml einer Mischung aus 8 Teilen Aceton und 2 Teilen „Essence E“ gelöst und auf die Säulen gebracht. Nach Durchlauf einiger Fraktionen A_{30} werden die abgestuften Lösungsmittel zugesetzt. Je 10 ml Eluat werden mit 0,25 n Natronlauge titriert (Phenolphthalein). Für die Säurepaare C_{11}/C_{12} verwendet man erst A_{50} und dann A_{52} ; für C_{13}/C_{14} A_{58} und A_{61} . Die Trennung von z. B. $C_{16}/C_{17}/C_{18}$ mit A_{70} verläuft nur noch qualitativ, aber nicht mehr quantitativ.

¹ Bull. Soc. chim. France 1959, 504–506. Lab. Lipochim. C.N.R.S., Bellevue (Frankreich). — ² Int. Colloquium over biochemische Problemen der Lipiden, p. 64 Brüssel 1953. — ³ Analyt. Chemistry 24, 185 (1952). — ⁴ DESNUELLE, P., u. M. BURNET: Bull. Soc. chim. France 1956, 268. B. ROSSMANN

Zur Bestimmung der Jodzahl von Monoenfettsäuren mittels Bromsuccinimid schlägt A. JOVTSCHIEFF¹ folgende *Arbeitsweise* vor: 0,12–0,15 g Monoenfettsäuren werden in einen Mikrobecher eingewogen und dann in einem 300 ml-Jodkolben mit einem genau abgewogenem Volumen (20–25 ml) N-Bromsuccinimid-Reagens (siehe unten) versetzt. Den gut verschlossenen Kolben läßt man im Dunkeln bei Raumtemperatur 1 Std stehen; eine Blindprobe wird entsprechend behandelt. Hierauf gibt man in den Jodkolben 20–25 ml 10% ige Kaliumjodidlösung und etwa 100 ml Wasser. Das nicht umgesetzte N-Bromsuccinimid macht eine äquivalente Menge Jod frei, das mit 0,1 n Thiosulfatlösung titriert wird. Die Jodzahl wird nach der üblichen Formel berechnet. Die relative Standardabweichung beträgt $V = \pm 0,8\%$; Streubereich $3s = \pm 2,0$ oder $3V = \pm 2,3\%$ bei einer statistischen Sicherheit von 99,7%. — Zur *Herstellung des N-Bromsuccinimid-Reagens* gibt man 18 g N-Bromsuccinimid und 1 l Eisessig in eine Reagentienflasche. Nach etwa 10–15 min (mehrmals umschütteln) hat sich das Bromsuccinimid gelöst und das Reagens ist dann gebrauchsfertig. Es wird in einer braunen Flasche aufbewahrt.

¹ Nahrung 3, 153–160 (1959). Akad. Wiss., Sofia (Bulgarien). JOHANNA SEPP

Zur Bestimmung von α , β -ungesättigten Säuren und Estern modifiziert F. E. CRITCHFIELD¹ die Bromierungsmethode von H. P. KAUFMANN². Die Proben werden mit Natronlauge neutralisiert (Säuren) bzw. mit Kalilauge verseift und anschließend mit Salzsäure neutralisiert (Ester), im Überschuß mit Brom-Bromidlösung versetzt und mit Natriumthiosulfatlösung titriert. Größere Mengen primärer Alkohole stören bei der Bestimmung der Ester; sekundäre Alkohole sowie Aldehyde stören allgemein. Die Störungen können teilweise dadurch beseitigt werden, daß die Bromierung bei 0°C erfolgt. — *Arbeitsweise. Ester*. In einem 100 ml-Meßkolben mit 25 ml 1,0 n Kalilauge wird ein Teil der Probe, der nicht mehr als 35 Milliäquivalente enthalten soll, 5–60 min (für 14 verschiedene Verbindungen sind die Verseifungszeiten im Original angegeben) geschüttelt. Bei Fumar- und Maleinsäureestern sind noch 10 ml Aceton zuzusetzen. Danach wird mit 0,5 n Salzsäure gegen Phenolphthalein neutralisiert und tropfenweise 0,5 n Natronlauge zugegeben, bis die rosa Farbe gerade wieder erscheint. Es wird zur Marke aufgefüllt und durchgeschüttelt. Aliquote Teile von 10 oder 15 ml werden in einem 250 ml-Erlenmeyer-Kolben mit dest. Wasser auf 20 ml verdünnt, mit 10 ml gesätt. Natriumbromidlösung (siehe unten), 4–6 g festem Natriumbromid (außer bei Fumarsäureestern) sowie genau 25,0 ml Bromierungsreagens (siehe unten) versetzt und 5–60 min (genaue Bromierungszeiten im Original!) bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach Zugabe

von 75 ml Methanol sowie 10 ml 15%iger Kaliumjodidlösung wird sofort mit eingestellter 0,1 n Natriumthiosulfatlösung bis zum Verschwinden der gelben Farbe titriert. Ein Reagentienblindwert wird genau wie die Probe behandelt. — *Säuren*. In einem 100 ml-Meßkolben mit 15–20 ml dest. Wasser wird die Probeeinwaage (max. 35 Milliäquivalent) mit 0,5 n Natronlauge gegen Phenolphthalein neutralisiert, zur Marke aufgefüllt und durchgeschüttelt. Aliquote Teile werden wie „Ester“ weiterbehandelt. — Die Beleganalysen zeigen, daß die Ergebnisse der vorliegenden Methode bis auf 0,7% mit den Ergebnissen anderer Methoden zur Reinheitsbestimmung übereinstimmen. Die Fehlergrenz liegt bei $\pm 0,1\%$. — *Gesätt. Natriumbromidlösung*. 500 g reines Natriumbromid werden mit 500 ml dest. Wasser in einer Flasche mindestens 8 Std geschüttelt. — *Bromierungsreagens*. 5,5 ml reines Brom werden in einem 1 l-Meßkolben, der bereits 500 ml Methanol und 100 g Natriumbromid enthält, mit Methanol zur Marke aufgefüllt und vorsichtig geschüttelt.

¹ Analyt. Chemistry **31**, 1406–1408 (1959). Union Carbide Chem. Co., South Charleston, W. Va. (USA). — ² Z. Unters. Lebensmittel **51**, 3 (1926); vgl. diese Z. **75**, 472 (1928).

H. GARSCHAGEN

Äthylacetat und Methyläthylketon nebeneinander kann man nach M. FREEGARDE und B. JONES¹ spektrophotometrisch durch Messung bei zwei Wellenlängen bestimmen. Als Lösungsmittel wird Cyclohexan verwendet. Die Absorptionskurve von Methyläthylketon hat bei 280 nm ein Maximum, der Molekularextinktionskoeffizient beträgt 17,2. Äthylacetat zeigt ein Maximum bei 220 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von 49,1. Äthylacetat absorbiert bei 280 nm nicht. Methyläthylketon hat bei 220 nm einen Extinktionskoeffizienten von 0,82. Verff. führen Messungen für einen Konzentrationsbereich von 0–5 ml Methyläthylketon/Liter und 0–1,5 ml Äthylacetat/Liter durch. In diesem Bereich ist das Beersche Gesetz erfüllt und die Absorptionswerte sind additiv. — Für *Gummilösungsmittel*, die bis zu 30% Äthylacetat enthalten, geben Verff. folgende *Vorschrift* an: 2 ml Destillat der Gummilösung werden mit Cyclohexan im Meßkolben auf 20 ml verdünnt. 2,5 ml dieser Lösung gibt man in einen 50 ml-Meßkolben, füllt auf und mißt die optische Dichte dieser Lösung in 1 cm-Quarzküvetten bei 280 nm und 220 nm mit einem Ultraviolettspektrophotometer gegen Cyclohexan als Blindlösung. $E_{220} = 0,506 C_1 + 0,009 C_2$; $E_{280} = 0,191 C_2$, wobei C die Konzentrationen an Äthylacetat (C_1) und Methyläthylketon (C_2) bedeuten. Die Analyseergebnisse stimmen befriedigend mit den nach chemischen Methoden erhaltenen überein.

¹ Analyst **84**, 396–397 (1959). Bragg Lab., Naval Ordnance Inspect. Establ., Sheffield (England).

MARGOT ZIMMERMANN

Photometrische Diacetylbestimmung mit o-Phenylendiamin. Aufbauend auf der Reaktion von Diacetyl mit o-Phenylendiamin, bei der 2,3-Dimethyl-chinoxalin entsteht, arbeitete H. F. HETZEL¹ eine einfache Bestimmungsmethode aus. — *Arbeitsweise*. 10 ml der zu untersuchenden Lösung mit 0–100 μ g Diacetyl werden mit 0,5 ml 1%iger o-Phenylendiaminlösung versetzt und nach vorsichtigem Schütteln für 20–30 min an einen dunklen Ort gestellt. Danach erfolgt Zugabe von 2 ml 1/3 konz. Salzsäure. Nach kurzem Schütteln wird die Durchlässigkeit im Spektralphotometer von Beckman, Modell DK 1, mit der 0,5 cm-Küvette im UV-Bereich von 350–230 nm gemessen. In die Vergleichsküvette kommt eine diacetylfreie, gleich behandelte Lösung. — Zur Bestimmung von *Diacetyl in Butter* werden 25 g Butter in einen 100 ml fassenden Spitzkolben gegeben, der über ein kurzes Verjüngungsstück mit einem Kühler verbunden ist. Man destilliert mit Wasserdampf und fängt das Destillat in einem graduierten Röhrchen auf. Zur Vermeidung des Schäumens wurde ein Tropfen Silicon-Antischaum-Emulsion (Serva, Entwicklungslabor, Heidelberg) hinzugefügt. Der Dampfstrom wird so reguliert, daß während

15–20 min 10 ml Destillat aufgefangen werden. Damit wird die Bestimmung wie oben ausgeführt. Die Reaktion folgt von 0–60 μg Diacetyl/10 ml bei 335 nm dem Beerschen Gesetz. Die Nachweisgrenze liegt bei 0,1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ Untersuchungslösung.

¹ Milchwissenschaft 14, 424–429 (1959). Bundesforsch.-Anstalt Milchwirtsch., Kiel.

JOHANNA SEPP

Trennung von Zuckern durch Ionenaustausch. J. K. N. JONES, R. A. WALL und A. O. PITTET¹ fanden, daß mit 100×2 cm großen Säulen mit Dowex 50 W (2% DVB, 200–400 mesh, Li +) eine Mischung von Sucrose, Raffinose und Glucose (je 200 mg) chromatographisch getrennt werden kann, wenn man 24 Std mit Wasser entwickelt. Versuche mit verschiedenen Kohlenhydratmischungen zeigen, daß die freien Zucker in Richtung der absteigenden Molekülgröße nacheinander eluiert werden. Bei methylierten Fraktionen wird die Richtung umgekehrt. — Es wurden Hydrolysate von methyliertem Kirschgummi und methylierter Stärke nach dem Grad ihrer Methylierung in Fraktionen getrennt. 2,3,5-Tri-O-methyl-L-arabinose wurde so aus methyliertem Kirschgummi und 2,3,4,6-Tetra-O-methyl-D-Glucose aus methylierter Stärke isoliert.

¹ Chem. and Ind. 1959, 1196. Gordon Hall Queen's Univ. Kingston, Dnt. (Canada).

JOHANNA SEPP

Eine empfindliche colorimetrische Methode zur Bestimmung von 2-Desoxyzuckern unter Verwendung der Malonaldehyd-Thiobarbitursäure-Reaktion beschreiben V. S. WARAVDEKAR und L. D. SASLAW¹. Die Zucker werden mit Perjodat unter Bildung von Malonaldehyd oxydiert und dieser mit Thiobarbitursäure zu einer rosa gefärbten Substanz kondensiert, die spektrophotometrisch bestimmt werden kann. — *Ausführung.* Man mischt 0,5 ml des Perjodat-Reagenses (0,025 n Perjodsäure in 0,125 n Schwefelsäure gelöst) mit 3,5 ml der wäßrigen Zuckerlösung, die 0,2–12,5 μg 2-Desoxyaldose enthalten kann. Zucker mit cis-Konfiguration an C₃ und C₄ sollten 20 min, solche mit trans-Konfiguration 40 min oxydiert werden. Dann setzt man 1,0 ml 2%ige Natriumarsenitlösung (in 0,5 n Salzsäure) zu, um die Oxydation zu stoppen. Nach 1 min bringt man einen aliquoten Teil (1 ml oder weniger) in ein Reagensglas, das 2,0 ml Thiobarbitursäurelösung enthält (0,71 g Thiobarbitursäure in 90 ml Wasser unter Zugabe von 0,7 ml 1 n Natronlauge gelöst, auf 100 ml aufgefüllt und filtriert), füllt auf 3 ml mit Wasser auf und schüttelt um. Man versieht das Glas mit einem Rückflußkühler, erhitzt 20 min auf dem Wasserbad, kühlt 2 min in Wasser von Zimmertemperatur ab und mißt die Extinktion der rosa Lösung bei 532 nm. Ist die Färbung zu schwach, setzt man jeder Probe 1,0 ml Extraktionsflüssigkeit (Isoamylalkohol-12 n Salzsäure [1:1]) zu, schüttelt 20 sec und zentrifugiert 1 min, um die Trennung der Schichten zu beschleunigen. Man pipettiert die obere Schicht in eine Mikroküvette und mißt die Absorption bei 532 nm nach der von O. H. LOWRY und O. A. BESSEY² beschriebenen Methode.

¹ J. biol. Chemistry 234, 1945–1950 (1959). Armed Forces Inst. Pathol., Washington, D.C. (USA). — ² J. biol. Chemistry 163, 633 (1946).

URSULA BAUMANN

Zur Glucosebestimmung schlägt F. GIMÉNEZ-FERNÁNDEZ¹ folgende Methode vor: Es wird eine Lösung A aus 4 g Cu-Sulfat und 500 ml dest. Wasser, eine Lösung B aus 20 g Seignettesalz, 20 g NaOH, 300 ml reinem Ammoniak und 500 ml dest. Wasser hergestellt. Man gibt zu 5 ml der Lösung A 5 ml der Lösung B und einen Tropfen 1%ige Methylenblaulösung, fügt 10–15 ml Wasser zu, bringt die Lösung zum Sieden und gibt dann aus einer Bürette die Glucoselösung (bzw. den zu untersuchenden *Urin*) langsam zu. Der Farbumschlag nach Farblos ist vollkommen eindeutig. Die Berechnung erfolgt dann an Hand von bekannten Glucoselösungen.

¹ Laboratorio (Granada) 14, 23–36 (1959).

IRMGARD PFITZER

Die Bestimmung des Feuchtigkeitsgehalts von Saccharose und Raffinadezucker ist nach L. CAVALLARO und L. FELLONI¹ *dielektrisch*² mit Hilfe von Dioxan möglich. Beide Produkte sind darin unlöslich; das enthaltene Wasser wird daher mit Dioxan extrahiert und die Dielektrizitätskonstante ϵ des erhaltenen Dioxan-Wasser-Systems gemessen. Die Menge des Wassers liest man an einer Eichkurve ab. Die Genauigkeit dieser Bestimmung entspricht 0,01%. Der Feuchtigkeitsgehalt von 0,05%, der unter normalen Bedingungen der relativen Luftfeuchtigkeit praktisch vorkommt, ist nach dieser Methode bestimmbar. Zur *Ausführung* der Bestimmung wurde das Diektrometer DKO 6 der Wissenschaftlich-Techn. Werkstätten Weillheim benutzt (Meßbereich 100 KHz bis 12 MHz, Meßempfindlichkeit der dielektrischen Konstante 10^{-4} , Fehlerbereich $\pm 0,01-0,06\%$ rel.). Das zu benutzende Dioxan reinigt man zuerst nach der Methode von K. HESS und H. FRAHM³. Zur Entfernung der letzten Wasser- und Säurespuren kocht man das Dioxan unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit unter Rückfluß mit metallischem Natrium so lange, bis die Tröpfchen des geschmolzenen Metalls glänzend bleiben. Hierauf destilliert man das Dioxan über einer Widmer-Scherck-Kolonne. Zur Aufstellung der Eichkurve mißt man ϵ bei einer Frequenz von 1 MHz bei $25 \pm 0,02^\circ \text{C}$. Vor jeder Messung trocknet man die Kondensatorzelle mit einem durch konz. Schwefelsäure und durch Glaswolle, Silicagel und nochmals durch Glaswolle geleiteten Luftstrom. Zur *Extraktion* wägt man 10 g Zucker in einen Glasschliffkolben ein und fügt 50 g Dioxan zu. Man schüttelt schwenkend und filtriert nach 15 min rasch durch einen trockenen Glasfiltertiegel (G 2) und fängt das Filtrat in einem trockenen Kolben auf. Die Lösung beläßt man 10 min in der Meßzelle bis zur Einstellung des Temperaturgleichgewichts.

¹ Ind. saccharif. ital. **52**, 57—67 (1959). — ² OEHME, F.: Dielektrische Meßmethoden zur quantitativen Analyse und für chemische Strukturbestimmungen, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1958. — ³ Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 2627 (1938).

H. FREYTAG

Der Nachweis von benzoiden Verbindungen auf Papierchromatogrammen gelingt nach P. MOSS und A. J. THOMAS¹ gut durch Ultraviolettphotographie, wenn man zur Belichtung Licht von der Wellenlänge 265—285 nm verwendet, da aromatische Substanzen bevorzugt in diesem Bereich absorbieren. Die erforderlichen Wellenlängen werden von den Verf. durch folgendes Filtersystem erreicht: Als Lichtquelle dient eine Wasserstoffentladungslampe, welche ein kontinuierliches Spektrum liefert. Mit Hilfe eines „Chance“ OX 7-Filters wird der sichtbare Bereich des Spektrums abgetrennt und das durchgehende Licht durch eine Mischung von 3 Tl. Nickelsulfatlösung (25,7 g/200 ml Wasser) und 1 Tl. Chininsulfatlösung (125 mg/250 ml Wasser + 1 Tr. Schwefelsäure) hindurchgeschickt. Das hierbei nicht absorbierte Licht hat die zur Belichtung geeignete Wellenlänge. — Die vollständig trockenen Chromatogramme werden auf Ilford Document-Papier Nr. 60 gespannt und 30 sec bei 60 cm Abstand belichtet.

¹ Nature (London) **183**, 1611—1612 (1959). Univ. College of North Wales, Bangor (England).

H. GARSCHAGEN

Zur kontinuierlichen Registrierung des Konzentrationsverhältnisses der isomeren 2,4- und 2,6-Toluoldiisocyanate dient ein von S. STEINGISER, W. C. DARR und E. E. HARDY¹ entwickeltes dielektrisches Meßverfahren. Die Verf. benutzen dazu eine kommerzielle Kapazitätsmeßzelle, die mit einer Frequenz von 1,6 MHz betrieben wird. Diese Frequenz erwies sich hinsichtlich der Empfindlichkeit, der Ausschaltung von Leitfähigkeitseffekten und der Möglichkeit zur kontinuierlichen Registrierung als optimal. Die Meßanordnung, die mit einer über einen Bereich von 10°C wirksamen automatischen Temperaturkompensation ausgestattet ist, liefert

für die Dielektrizitätskonstanten der reinen Substanzen bei 23,1° C und 1,6 MHz die Werte $DK = 8,27$ für das 2,4-Isomere und $DK = 5,21$ für das 2,6-Isomere. Bei binären Mischungen mit 50–100% des 2,4-Isomeren steigen die Meßwerte linear mit dem prozentualen Gehalt an 2,4-Toluoldiisocyanat an. Verunreinigungen durch Lösungsmittel, Wasser und hydrolysierbare Chloride führen, solange ihre Konzentration etwa 0,1% nicht übersteigt, nur zu vernachlässigbar kleinen Fehlern. Die Meßwerte sind mit absoluten Fehlern von 0,2–0,5% behaftet. Die Genauigkeit des Verfahrens ist größer als diejenige IR-spektroskopischer und kryoskopischer Messungen, die überdies keine kontinuierliche Registrierung erlauben. Als Nachteil ist die Beschränkung auf binäre Mischungen anzusehen.

¹ Analyt. Chemistry **31**, 1261–1265 (1959). Mobay Chem. Co., New Martinsville, W. Va. (USA).
H. SPECKER

Gaschromatographische Trennung der isomeren Xylole. A. ZLATKIS, SU-YU LING und H. R. KAUFMAN¹ beschreiben die Anwendung verschiedener stationärer Phasen zur Trennung der C_6 - C_8 -Aromaten insbesondere von Äthylbenzol, *p*-, *m*- und *o*-Xylol. In allen Fällen wird das als Trägermaterial verwendete Firebrick mit Königswasser vorbehandelt, wodurch die Oberfläche der einzelnen Körner glatter und die Anwendung längerer Säulen oder höherer Strömungsgeschwindigkeiten möglich wird. Als geeignete stationäre Phasen werden beschrieben: Äthylencarbonat (a), 1-Nitronaphthalin (b), ein Gemisch aus (a) und (b), Dimethylsulfolan (c), 1-Halogenonaphthalin, besonders das Chlorderivat, (d). — *Säulenmaterial*. 100 g Firebrick C-22 (Johns-Manville, 40–60 mesh) werden mit 300 ml Königswasser übergossen. Die Mischung wird langsam erhitzt, so daß eine milde Reaktion etwa 1 Std lang dauert. Nach dem Abkühlen wird nochmals mit Wasser verdünnt und dekantiert. Nach dem Zugabe von 300 ml 5%iger Natronlauge wird wiederum dekantiert und schließlich mit Wasser gewaschen. Bei 110° C trocknet man und bringt wieder auf die gewünschte Korngröße (20% Gewichtsverlust). Die stationären Phasen werden zu 15% aufgetragen. — *Arbeitsbedingungen*. Es wurde bei 50° C in folgender Weise gearbeitet: 1. Etwa 2,5 m-Säule mit Gemisch aus gleichen Teilen (a) und (b) auf vorbehandeltem Firebrick und mit 200 ml/min Wasserstoff, 2. etwa 2,5 m-Säule mit Dimethylsulfolan, 150 ml/min Wasserstoff und 3. etwa 2,5 m-Säule mit 1-Chlornaphthalin, 220 ml/min Wasserstoff. Die Ergebnisse sind mit den mit Benzylidiphenyl als stationäre Phase gefundenen verglichen.

¹ Analyt. Chemistry **31**, 945–947 (1959). Univ. Houston, Tex. (USA).

D. JENTZSCH

Neue Farbreaktionen zum Nachweis polykernaromatischer Kohlenwasserstoffe untersuchen E. SAWICKI und R. BARRY¹ in Weiterentwicklung des früher beschriebenen² Piperonal-Phosphorpentachloridreagenses. Verff. stellen fest, daß man durch Ersatz von Piperonal durch 9-Anthraldehyd (Anthracenaldehyd) oder 3-Nitro-4-dimethylaminobenzaldehyd zu einem Reagens kommt, welches spezifisch mit mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen Farbreaktionen gibt, während niedere Aromaten nicht reagieren. Die Reaktionsprodukte zeigen im Bereich 800–960 bzw. 620–860 nm charakteristische Absorptionsbanden. Die Farbreaktion ist zur Bestimmung von Kohlenwasserstoffen in Luft sehr geeignet. — *Ausführung*. 1 ml chloroformige Probelösung wird unter Umschütteln mit 1 ml Aldehyd-Phosphorpentachlorid-Reagenslösung (siehe unten) sowie 0,5 ml Phosphoroxychlorid versetzt und mit Trifluoressigsäure auf 10 ml verdünnt. Man bestimmt die Extinktion bei hohen Wellenlängen gegen einen analog angesetzten Reagentienblindwert. — 9-Anthraldehyd-Phosphorpentachloridreagens. 125 mg Aldehyd und 250 mg Phosphorpentachlorid werden mit 20 ml Chloroform solange zum Sieden erhitzt, bis die Lösung klar geworden ist. Nach Erkalten verdünnt man mit Chloroform

auf 25 ml. — *3-Nitro-4-dimethylaminobenzaldehyd-Phosphorpentachloridreagens*. 50 mg Aldehyd und 500 mg Phosphorpentachlorid werden in 20 ml 1,2-Dichlorbenzol in der Hitze klar gelöst und nach Erkalten zu 25 ml mit 1,2-Dichlorbenzol verdünnt.

¹ Talanta (London) **2**, 128—134 (1959). Robert A. Taft Sanitary Engng. Center, Cincinnati, Ohio (USA). — ² SAWICKI, E., R. MILLER, T. W. STANLEY u. T. R. HAUSER: Analyt. Chemistry **30**, 1130 (1958); vgl. diese Z. **167**, 132 (1959). — SAWICKI, E., T. W. STANLEY u. T. R. HAUSER: Chemist-Analyst **47**, 69 (1958); vgl. diese Z. **168**, 132 (1959). H. GARSCHAGEN

Die polarographische Untersuchung von *m*-Nitrobenzolsulfonsäure führte F. PÉTER¹ zur Klärung des Reduktionsmechanismus aus. Aus der Änderung des Halbwellenpotentials im p_H -Bereich 2—12, dem Einfluß der Ionenstärke und mikro-coulometrischer Messungen wurde entgegen der Behauptung von I. A. KORŠUNOV, L. N. VERTJULINA und N. I. MALJUGINA² festgestellt, daß die Stufen einer Reduktion entsprechen, in welcher 4 Elektronen (und Protonen) teilnehmen und nicht ein Elektron. Bei der Reduktion wird ein Hydroxylaminderivat gebildet.

¹ Magyar Kémiai Folyóirat **65**, 129—132 (1959) [Ungarisch]. (Mit dtsh. Zus.-fass.). Techn. Univ. Budapest (Ungarn). — ² Ž. obšč. Chim. **25**, 261 (1955).

J. PLANK

Über die papierchromatographische und elektrophoretische Trennung des Acetobrenzcatechins von Catechin und einigen anderen 4-substituierten Phenolen vom Catechin- oder Guajacoltyp mit Hilfe von Chelatreaktionen berichtet J. HALMEKOSKI¹. Die sonst schwierige Auftrennung dieser Stoffe gelingt gut, wenn das Chromatographierpapier mit einigen zu Chelatbindungen befähigten Anionen imprägniert wird. Hierzu eignen sich aus der 3.—6. Gruppe des Periodensystems *Natriummolybdat*, *Natriumphosphormolybdat*, *Natriumwolframat*, *Natriumphosphorwolframat*, *Borax*, *Natriumvanadat* und (Na_2HAsO_3). — Zur papierchromatographischen Bestimmung tränkt man Whatman-Papier Nr. 1 (27×58 cm) mit einer 5%igen wäßrigen Lösung der Alkalisalze, läßt an der Luft trocknen und äquilibriert anschließend in der Chromatographierkammer in Gegenwart des Fließmittels *n*-Butanol-Eisessig-Wasser (4 : 1 : 5). Die Phenollösungen werden 0,1 molar in Aceton möglichst schnell aufgetragen und 15—20 Std bei 17—19°C chromatographiert. Die an der Luft getrockneten Papiere werden mit Folin-Denis-Reagens² besprüht und 10 min einer Ammoniakatmosphäre ausgesetzt. Phenole vom Catechintyp haben wesentlich kleinere R_F -Werte als Phenole vom Guajacoltyp, so daß diese Gruppen gut getrennt werden. — Zur elektrophoretischen Trennung verwendet man eine Natronlauge-Kaliumdihydrogenphosphat-Pufferlösung (p_H 7), welche je 0,01 mMol/l obiger Salze enthält. Bei einer 16—20ständigen Elektrophorese (10 mA) erhält man eine vollständige Auftrennung von *Vanillin*, *Acetoguaiacon*, *Protocatechualdehyd*, *Acetobrenzcatechin*, *Catechin* und *Protocatechusäure*.

¹ Suomen Kemistilehti B **32**, 170—172 (1959). Univ. Helsinki (Finnland). — ² FOLIN, W., u. W. DENIS: J. biol. Chemistry **22**, 305 (1915); vgl. auch diese Z. **66**, 208 (1925); **78**, 232 (1929). H. GARSCHAGEN

Zum Nachweis primärer aromatischer Amine (*Anilin*, *p*-*Toluidin*, *p*-*Anisidin*, *p*-*Nitranilin*, *1-Naphthylamin*, *2-Naphthylamin*, *2-Amino-fluoren*, *3-Aminodibenzofuran*, *2-Anthramin*) verwenden E. SAWICKI, T. W. STANLEY und T. R. HAUSER¹ eine 0,5%ige Lösung von *Azobenzol-4-diazoniumfluoroborat* in *Dimethylsulfoxyd* oder *Dimethylformamid*, die durch Zusatz von 10%iger wäßriger Tetramethylammoniumhydroxydlösung alkalisch reagiert. Der Nachweis wird gestört durch sekundäre aromatische Amine und Phenole. Phenole lassen sich leicht durch alkalische Extraktion entfernen, während die sekundären aromatischen Amine den

Nachweis immer beeinträchtigen. — *Ausführung als Tüpfelprobe.* Zum Probetropfen auf der weißen Tüpfelplatte gibt man 1 Tr. 0,25% iger Reagenslösung und nach 5 min 1 Tr. der 10⁰/₀ igen wäßrigen Tetramethylammoniumhydroxydlösung. Bei Anwesenheit primärer aromatischer Amine erhält man eine violette bzw. blaugrüne Färbung. — *Ausführung als spektralphotometrischer Nachweis.* Die 10–100 µg des aromatischen primären Amino- enthaltende Probelösung wird mit 0,1 ml der 0,5% igen Reagenslösung und nach 5 min mit 0,2 ml der 10% igen wäßrigen Tetramethylammoniumhydroxydlösung versetzt. Man verdünnt mit Dimethylsulfoxyd oder -formamid auf 10 ml und photometriert im Bereich zwischen 400 und 800 nm. — *Herstellung des Reagenses.* Man löst 19,7 g 4-Aminoazobenzol in wenig Dimethylformamid, setzt 49 ml konz. Salzsäure und tropfenweise bei 0–5° C unter Rühren 7,6 g Natriumnitrit in wenig Wasser gelöst zu. 10 min nach Beendigung der Nitritzugabe wird 1 g Harnstoff zugesetzt, filtriert, und 12,1 g NaBF₄ zum Filtrat gegeben. Das gefällte Diazoniumfluoroborat wird abfiltriert, mit Wasser, Methanol und Äther gewaschen und in Dimethylformamid bzw. Dimethylsulfoxyd, welche jeweils mehrere Tropfen konz. Salzsäure enthalten, gelöst.

¹ Chemist-Analyst 48, 30–31 (1959). Robert A. Taft Sanitary Engng. Center, Cincinnati, Ohio (USA).
KLAUS BRODERSEN

Naphthylaminsulfonsäuren. J. KOLŠEK, M. PERPAR und M. ZUPANIC¹ teilen R_F-Werte von papierchromatographischen Untersuchungen an 18 verschiedenen Naphthylaminsulfonsäuren mit. Es wird absteigend auf Papier Nr. 202 (Fa. Binzer, Hatzfeld a. d. Eder) gearbeitet. Als Fließmittel dient ein Gemisch von tert.-Butanol, n-Butanol und Wasser (4:3:3). Das Entwickeln geschieht bei 20° C, die Identifizierung der Komponenten gelingt nach dem Besprühen mit einer 1% igen Lösung von p-Nitrodiazobenzoltetrafluorborat durch Beobachten der Fluoreszenz im UV-Licht. Technische Aminosäuren werden säulenchromatographisch vorgereinigt.

¹ Chemiker-Ztg. 83, 182–184 (1959). Univ. Ljubljana, (Jugoslawien).

D. JENTZSCH

Eine quantitative IR-Analyse ein- und mehrbasischer aromatischer Carbonsäuren, die sich von 1,2,4-Trimethylbenzol ableiten, beschreibt D. E. NICHOLSON¹. Angegeben sind die Spektren von Methylterephthalsäure, 4-Methylisophthalsäure, 4-Methylphthalsäure, 1,2,3,4-Benzoltetracarbonsäure, 1,2,3,5-Benzoltetracarbonsäure, 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure, 2,4,5-Trimethylbenzoesäure und 2,4,6-Trimethylbenzoesäure von 10–16 µ in Kaliumbromidpreßlingen. Ferner werden die Schlüsselbanden und die spezifischen Extinktionskoeffizienten der obigen Verbindungen mitgeteilt. Nur unter genauer Einhaltung der äußeren Bedingungen, wobei besonders die Mischungszeit von KBr und Probe eingehalten werden muß, ergeben sich brauchbare, quantitative Bestimmungen. Dies wird an zwei Analysenbeispielen eines Dreikomponentensystems und einem eines Zweikomponentensystems gezeigt. Unterschiedliche Mischungszeiten können mittlere Abweichungen von mehr als 50% bedingen. Aus diesen Untersuchungen zieht der Verf. allgemeine Schlüsse auf die KBr-Preßtechnik und die Meßtechnik der bekannten Matrixsubstanzen Kaliumrhodanid und Calciumcarbonat, bei denen gleiche Abhängigkeit der Extinktionen von der Mischungszeit festgestellt wurde.

¹ Analyt. Chemistry 31, 519–523 (1959). Humble Oil and Refining Co., Baytown, Tex. (USA).
H. SPECKER

Ein gravimetrisches Bestimmungsverfahren der Anthrachinonsulfonsäuren in Form ihrer Benzidinsalze wird von M. MATRKA, F. NAVRÁTIL und B. SMETANA¹ beschrieben. Die Niederschläge enthalten auf 1 Mol Benzidin 2 Mol Anthrachinonmonosulfonsäure bzw. 1 Mol Anthrachinondisulfonsäure (untersucht wurden die

1- und 2-Monosulfonsäuren sowie die 1,5-, 1,8-, 2,6- und 2,7-Disulfonsäuren). Die Genauigkeit der Methode beträgt $\pm 1,2\%$. Sie kann durch Berücksichtigen der Löslichkeitswerte der Benzidinsalze (0,01–0,02 g in 100 ml n Salzsäure) noch gesteigert werden. Die Streuung der einzelnen Werte macht $\pm 0,2\%$ aus. Die Versuche, das Benzidin mit NaOH oder Nitrit zu titrieren, gaben keine befriedigenden Resultate. Ein Nachteil der Methode besteht darin, daß gleichzeitig anwesendes Sulfat mitbestimmt wird. — *Verfahren.* 0,2 g Probe werden mit 60 ml Wasser und 20 ml 2,5 n Salzsäure versetzt, die Lösung wird zum Sieden erhitzt und mit 20 ml heißer Benzidinlösung gefällt (1 g Benzidin in 20 ml konz. Salzsäure und 80 ml Wasser). Man beläßt 1 Std im Eisbad, filtriert durch Filtertiegel G 3, wäscht 3 mal mit je 5 ml eiskaltem Wasser und trocknet bei 105° C bis zum konst. Gewicht.

¹ Chem. Průmysl 9, 415–416 (1959). [Tschechisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Forsch.-Inst. organ. Synthesen u. Ostböhmisches chem. Werke, Pardubice-Rybitví (ČSR).

NICK KALAT

Ferrocene. Die Papierchromatographie von Ferrocen und seinen Derivaten führen A. N. DE BELDER, E. J. BOURNE und J. B. PRIDHAM¹ in einem Zweiphasensystem auf Whatman-Papier Nr. 3 durch. Das Papier wird zweimal mit einer 20%igen Lösung von Dimethylsulfoxyd in Benzol getränkt und das Benzol jedesmal entfernt, indem man die Bogen 30 sec in einen 80° C heißen Ofen hält. Dann werden die zu untersuchenden Substanzen, die in absol. Alkohol gelöst sind, sofort aufgetragen. Man entwickelt mit Petroläther (KP 60–80° C), der mit Dimethylsulfoxyd gesättigt ist. Da dieses Lösungsmittel eine hohe Wanderungsgeschwindigkeit hat (20 cm/Std bei 20° C), ist die Chromatographie nach 2 Std beendet. Man erhält folgende *R_f*-Werte: Ferrocen (I) 0,98, Acetylferrocen (II) 0,62, Ferrocenaldehyd (III) 0,59, Hydroxymethylferrocen (IV) 0,19 und Ferrocencarboxylsäure (V) 0,05. Die Substanzen sind gefärbt. Die Färbung kann durch Besprühen mit einer 5%igen Kaliumthiocyanatlösung in 1 n Salzsäure oder mit 1%iger wäßriger Natriumperjodatlösung noch intensiviert werden. Mit Thiocyanat werden II, III und V bei Zimmertemperatur rotbraun, nach 7–8 min Erhitzen auf 90° C auch I und IV. Bei 15 min Erhitzen auf 90° C werden alle Substanzen gelbbraun. Perjodat oxydiert I, IV und V bei Zimmertemperatur zu blaugrünen Substanzen. II und III reagieren nicht. Da das Ferrocen dicht an der Lösungsmittelfront sitzt und dazu neigt, zu zerfließen, empfiehlt sich hier ein Besprühen nicht.

¹ Chem. and Ind. 1959, 996–997. Royal Holloway College, Univ. London, Englefield, Surrey (England).

URSULA BAUMANN

Bestimmung kristalliner Ferrocene mit Hilfe von Röntgenbeugung. W. L. BAUN¹ hat mit einem Norelco-Röntgengoniometer mit Scintillationszähler, nickelgefilterter Kupferstrahlung und Impulshöhendiskriminator die Netzebenenabstände und relativen Intensitäten von 22 kristallinen Ferrocenverbindungen vermessen. Eine Identifizierung dieser Verbindungen durch ihre Infrarotspektren ist kaum noch möglich. Innerhalb einer Substituentenart besteht ein linearer Zusammenhang zwischen dem jeweils größten Netzebenenabstand und der Anzahl von C-Atomen im Substituenten.

¹ Analyt. Chemistry 31, 1308–1311 (1959). Wright-Patterson Air Force Base, Ohio (USA).

F. ROSENDAHL

Die N-Oxydgruppe in Pyridin-N-oxyd und verwandten Verbindungen läßt sich nach R. T. BROOKS und P. D. STERNGLANZ¹ titanometrisch bestimmen. N-Oxyde, die schwieriger reduzierbar sind, müssen in Anwesenheit eines komplexbildenden Agens (Citrat oder Rhodanid) titriert werden. Hierbei werden jedoch auch andere reduzierbare Gruppen, wie z. B. die Disulfidgruppierung, erfaßt. — *Arbeitsweise.* In

einen 250 ml-Erlenmeyer-Kolben gibt man etwas Trockeneis, um die Luft zu verdrängen. Dann bringt man 0,001 Äquiv. der Probe sowie 10 ml Wasser ein. Proben, die in Wasser unlöslich sind, wie z. B. das Zinksalz von Pyridinthiol-N-oxyd, löst man in 5 ml Salzsäure (1:1). Bei Bis-(2-pyridyl-N-oxyd)disulfid verwendet man 10 ml Eisessig. Bei Substanzen, die schwer reduzierbar sind, wie z. B. 2,6-Lutidin-N-oxyd, fügt man 15 ml 7,3 m Ammoniumrhodanidlösung ($100 \text{ g NH}_4\text{SCN} + 100 \text{ ml Wasser}$) oder 10 ml Natriumcitratlösung ($50 \text{ g Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5,5 \text{ H}_2\text{O}$ auf 100 ml) hinzu. Im Falle der Zink- oder Natriumsalze des Pyridinthiol-N-oxys verwendet man 3 ml 3 m NH_4SCN -Lösung. Dann wird auf den Kolben ein Gummistopfen mit Einleitungsrohr aufgesetzt und Kohlendioxyd eingeleitet. Nach 5 min gibt man genau 25 ml 0,2 n Titan(III)-chloridlösung (100 ml konz. Salzsäure + 150 ml 20%ige Titan(III)-chloridlösung + 750 ml Wasser) dazu, schüttelt um und läßt 5 min stehen (bei 2,6-Lutidin-N-oxyd 30 min; bei Citratzusatz jedoch nur 10 min). Falls eine Fällung auftritt, setzt man am Ende der Reduktion 25 ml Äthylalkohol zu. Schließlich säuert man mit 20 ml Salzsäure (1:1) an, fügt, wenn noch kein Rhodanid zugesetzt wurde, 3 ml 7,3 m Rhodanidlösung zu und titriert mit 0,1 n Eisenammoniumsulfatlösung auf Orangerot ($48,2 \text{ g NH}_4\text{Fe(SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O} + 30 \text{ ml konz. Schwefelsäure} + 200 \text{ ml Wasser}$; auf 1 l verdünnen).

¹ Analyt. Chemistry **31**, 561—565 (1959). Olin Mathieson Chem. Co., New Haven, Conn. (USA). G. KAINZ

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Über die emissionsspektrographische Doppelbogenanalyse leichtflüchtiger Spurenelemente in Graphiten und Kohlegestein berichten I. JANDA und E. SCHROLL¹. Das Verfahren beruht darauf, daß ein mit der Analysensubstanz beschickter und als Spektralelektrode ausgebildeter Graphittiegel geeigneter Form von unten her durch einen Lichtbogen aufgeheizt wird, während gleichzeitig ein zweiter Lichtbogen von oben her gegen das Analysenmaterial bzw. den Tiegelrand brennt und die Anregung des verdampfenden Materials bewirkt. Die pulverisierten Graphitproben werden außer mit Lithiumcarbonat noch mit Ammoniumsulfat vermischt. Die Trägerelektrode wurde im Analysenbogen als Kathode geschaltet. Da beide Lichtbögen im gleichen Stromkreis liegen und mit *einem* Vorwiderstand geregelt werden, muß der Analysentiegel im Heizbogen Anode sein. Zur Anregung diente ein Gleichstromdauerbogen von 120 V und 7—10 Amp. Brennstrom. Die Spurenanalyse erstreckte sich auf As, Ag, Bi, Cd, Cu, Ga, Ge, Hg, Mo, Sb, Sn, Ti, Pb und Zn(V) bei Probemengen von 0,4 g und Nachweisgrenzen von 0,03—20 ppm. Die Reproduzierbarkeit der Einzelaufnahmen wird zu $\pm 2-16\%$ angegeben.

¹ Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 389—401. Bundesversuchs- u. Forsch.-Anst. Arsenal und Univ. Wien (Österreich). J. VAN CALKER

Über die Bestimmung des Wassergehaltes in Braunkohle und Braunkohlen-schwelkoks berichtet J. JANDÁSEK¹. Die *Trocknung* wird mit Hilfe der *Hochfrequenzerwärmung* vorgenommen. Bringt man Kohle in ein Hochfrequenzwechsel-feld, so richten sich die natürlichen und induzierten Dipole aus, es entsteht Reibung und Wärme. Die Wärme wird dabei gleichzeitig und gleichmäßig innerhalb der gesamten Kohlepartikel erzeugt und nicht nur an der Oberfläche wie bei anderen Trocknungsarten. Die Diffusion des Wassers aus dem Kern an die Oberfläche wird

dadurch außerordentlich begünstigt. Schwelkokse eignen sich für diese Art der Trocknung nur, wenn sie nicht über 650° C erhitzt worden und dabei elektrisch leitfähig geworden sind. Eine Messung der elektrischen Leitfähigkeit ist vor Anwendung der Hochfrequenzerwärmung auf alle Fälle durchzuführen. — *Arbeitsweise.* Es wurde der Hochfrequenzgenerator „Stivin, Typ Gu2“ [Fa. TOS, Jablonec nad Nisou (Gablonz)] verwendet (max. Leistung 1,5 kW, Kraftbedarf 3,6 kW, Frequenz 17 MHz $\pm$ 15%, Spannung variabel von 3–7 kV). — Eine Kohleprobe von 10 g, die wie üblich zur Wasserbestimmung aufgearbeitet worden ist, wird auf einem Filter von 12 cm $\varnothing$ gewogen und gleichmäßig verteilt (1 g/5 cm², 2 cm Rand). Man legt das Papier auf die untere Elektrode, die mit einer 3 mm dicken Filzschicht bedeckt ist und schaltet ein. Nach 12 min wird die Probe abgenommen, zusammen mit dem Filter in eine Tüte gewickelt und nach dem Abkühlen im Exsiccator ausgewogen. — Der Verlauf des Trocknungsvorganges wird mit der Xylolmethode und der Trockenschrankmethode verglichen. Bei einem Wassergehalt von etwa 30% ist die Probe nach Hochfrequenzerwärmung in 12 min vollkommen trocken, bei der Xylolmethode nach 30 min, und im Trockenschrank wird auch nach 150 min noch keine vollständige Trocknung erzielt. Bei Schwelkoks mit etwa 15% Wasser lauten die Zahlen 8 min, 15 min, $> 2\frac{1}{2}$ Std. Bei Vortrocknung an der Luft sind die Unterschiede nicht ganz so groß.

¹ Brennstoff-Chem. **40**, 309–314 (1959). Stalinwerke Záluží v Krušných Horách (ČSR).

MARGOT ZIMMERMANN

Zur Bestimmung von Alkanthiolen in Kohlenwasserstoffen (Petroleum) haben R. K. KUNKEL, J. E. BUCKLEY und G. GORIN¹ eine auf *Umsetzung mit Silberdithizonat* beruhende Methode ausgearbeitet. — *Arbeitsweise.* 1. *Volumetrische Bestimmung.* In ein durch Deckel verschließbares Becherglas von 100 ml werden 20 ml ammoniakalischer Isopropylalkohol (30%iges Ammoniak mit Isopropylalkohol verdünnt) durch die eine verschließbare Deckelöffnung gegeben. Dann läßt man Stickstoff über die Oberfläche streichen. Durch die Öffnung wird die Probe zugleich mit 1–2 ml Indicatorlösung eingefüllt. Diese wird durch Lösung von 5 mg Dithizon in 5 ml konz. Ammoniak und Verdünnen auf 50 ml mit Isopropylalkohol erhalten. Die magnetisch gerührte Mischung wird durch die zweite Öffnung mit Silbernitratlösung titriert (0,005–0,01–0,05 m in Isopropylalkohol). Der Endpunkt wird durch den Umschlag von Orange nach Rot erkannt. — 2. *Zur colorimetrischen Bestimmung* gibt man 3 ml Silber-Dithizonatlösung in die 1 cm-Zelle. [Die Lösung wird hergestellt, indem man 200 ml Tetrachlorkohlenstoff-Dithizonlösung mit wäßriger Silbernitratlösung (1 g/100 ml) schüttelt und 5 ml 6 m Schwefelsäure zuffügt. Dann wird die Tetraschicht mit Wasser gewaschen, abgetrennt, filtriert und mit Tetra so verdünnt, daß eine Absorption von 5 bei 460 nm erhalten wird.] Dann gibt man 0,01–1,0 ml der Probe in die Zelle, rührt um und liest nach 5 min die Absorption bei 615 nm ab. Für die Verdünnung durch die Probe muß eine Korrektur angebracht werden. Mit einer Standardkurve von Mercaptanen werden die ermittelten Werte verglichen. Da die Silberdithizonatlösung bei 615 nm kaum absorbiert, kann sie als Blindwert benutzt werden. An Beispielen wird die Brauchbarkeit erwiesen.

¹ Analyt. Chemistry **31**, 1098–1099 (1959). State Univ. Stillwater, Okla. (USA)

B. ROSSMANN

Ein Verfahren zur Schnellbestimmung von Phosphor in Motorölen und Additiven wird von J. E. BARNEY II, J. G. BERGMANN und W. G. TUSKAN¹ mitgeteilt. Die Probe wird nach SCHÖNIGER in einer geschlossenen Flasche verbrannt, nach Absorption der Verbrennungsgase in verd. Salpetersäure wird der Phosphor als Molybdat-Vanadat-Komplex colorimetrisch bestimmt. Der besondere Vorteil dieses

Verfahrens ist der geringe Zeitaufwand. Eine Analyse dauert 1 Std, 16–20 Analysen können in 8 Std durchgeführt werden. Die Genauigkeit ist ebenso gut wie bei bisher verwendeten Methoden². — *Arbeitsweise*. Die Verbrennung wird in einer 1 l-Glasstopfenflasche vorgenommen. An dem Stopfen ist ein Platindraht befestigt, an dessen Ende etwa 2,5 cm über dem Boden der Flasche eine aus Platindraht gebogene Haltevorrichtung für das Probeschälchen angebracht ist. Das Probeschälchen (1 cm $\varnothing$) hat zwei 1 cm lange Stiele und wird durch Abschneiden einer Whatman-Mikroextraktionshülse (10 $\times$ 50 mm) erhalten. — *Verbrennung*. Man stellt die Flasche in eine Sicherheitsgefäß und gibt 20 ml verd. Salpetersäure (1 + 5) hinein. In das auf einem Mikrobecherglas ruhende Probeschälchen wägt man 100 mg der Probe auf 0,1 mg genau ein. Dann bringt man es so auf die Haltevorrichtung, daß die Stiele in senkrechter Lage sind. Die Flasche wird mit Sauerstoff gefüllt, beide Stiele werden angezündet, und der angefeuchtete Stopfen wird schnell auf die Flasche gesetzt. Während der Verbrennung hält man den Stopfen fest, es kann bei Verbrennung von 100 mg Öl ein Druck von 0,5 Atm. entstehen. Nach Beendigung der Reaktion schüttelt man die Flasche 10 min, oder bis alle Gase absorbiert sind. Dann taucht man die Haltevorrichtung in die Lösung ein und kocht 2 min. Die Lösung wird durch ein Whatman-Filter Nr. 42 in einen 100 ml-Meßkolben filtriert und aufgefüllt. — *Colorimetrische Bestimmung*. Einen aliquoten Teil dieser Lösung überführt man in einen anderen 100 ml-Meßkolben und gibt so viel 1:2 verd. Salpetersäure hinzu, daß die Lösung nach dem Auffüllen 0,5 n an HNO_3 ist. Man verdünnt zunächst nur auf 50 ml, gibt 10 ml Ammoniumvanadatlösung (siehe unten) und 10 ml Ammoniummolybdatlösung (siehe unten) unter Durchmischen hinzu und füllt zur Marke auf. Nach 30 min wird die Absorption dieser Lösung bei 465 nm im Colorimeter oder Spektrophotometer mit 1 cm- oder 5 cm-Küvetten bestimmt. Man stellt mit Standard-Kaliumdihydrogenphosphatlösungen 2 Eichkurven her, eine für den Bereich von 0–0,5 mg P/100 ml mit 5 cm-Zellen, die andere von 0–2 mg P/100 ml mit 1 cm-Zellen. — Bei Gehalten über 2% P und bei höheren Ansprüchen an die Genauigkeit wendet man zur Auswertung die *Differentialspektrophotometrie* an. Man verbrennt eine Probe, die 2,0–26 mg P enthält wie oben. 50 ml der aufgefüllten Lösung versetzt man im 100 ml-Meßkolben wie oben mit Salpetersäure (Endkonzentration 0,5 n), verdünnt auf 70 ml, gibt je 10 ml Ammoniumvanadat- und -molybdatlösung zu und füllt auf. Gleichzeitig werden 2 Vergleichslösungen, die 1,000 und 1,300 mg P enthalten, ebenso behandelt. Nach 30 min mißt man in einem Beckman-Spektrophotometer DU die Absorption der Probelösung und die der konzentrierteren Standardlösung gegen die schwächere Standardlösung. Der Prozentgehalt an Phosphor wird dann berechnet aus: $\% \text{P} = [1 + 0,3 A_u/A_s] \cdot 2/10w$. Dabei bedeuten A_u = Absorption der Probe, A_s = Absorption der konzentrierteren Standardlösung, w = Einwaage in Gramm. — *Ammoniumvanadatlösung*. Man löst 2,5 g NH_4VO_3 in 500 ml heißem Wasser, gibt 20 ml konz. Salpetersäure hinzu und füllt auf 1 l auf. — *Ammoniummolybdatlösung*. Man löst 50 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in warmem Wasser, verdünnt auf 1 l und filtriert.

¹ Analyt. Chemistry **31**, 1394–1396 (1959). Standard Oil Co., Whiting, Ind. (USA). — ² Amer. Soc. Test. Materials, ASTM Standards on Petroleum Products and Lubricants, Method D1091-54T, 1958.

MARGOT ZIMMERMANN

Bei der röntgenspektrometrischen Manganbestimmung in Benzin wird die Intensität der Mangan $\text{K}\alpha$ -Linie vom Absorptionskoeffizienten der Matrix beeinflusst, der wiederum vom Kohlenstoffgehalt des betreffenden Kohlenwasserstoffs oder auch sogar von den häufig als Additive enthaltenen Elementen Blei, Chlor und Brom abhängt. Die umständliche und zeitraubende Zumischung eines

geeigneten Referenzelementes zur Vermeidung dieser Einflüsse umgeht R. A. JONES¹, indem er die $K\alpha$ -Strahlung eines fest in die Probenkammer eingebauten Eisenstäbchens als Referenzintensität nimmt. Den optimalen Abstand dieses Eisenstabes vom Mylarfenster der Kammer hat der Verf. an Benzinen mit extrem unterschiedlichen Absorptionskoeffizienten experimentell festgelegt. Zur Analyse benutzt der Verf. ein Norelco Röntgenspektrometer mit einer FA60[®]-Röntgenröhre, die bei 55 kV mit 45 Milliamp. betrieben wird, und einem Lithiumfluoridkristall. Die Strahlung wird mit einem Scintillationszähler gemessen und durch einen nachgeschalteten Differentialdiskriminator wird sowohl der Untergrund erheblich reduziert als auch die von der Manganstrahlung nicht aufgelöste Strahlung der Brom $K\alpha$ -Linie der zweiten Ordnung unterdrückt. Der Verf. hat nach dieser Methode eine Eichgerade für den Bereich von 0,1–1,0 g Mangan/Gallone (~ 26 –260 mg/l) aufgestellt. Zur Herstellung von Eichproben wurden zu additivfreiem Benzin bekannte Mengen Mangannaphthenat zugegeben.

¹ Analyt. Chemistry **31**, 1341–1344 (1959). Ethyl Corp., Detroit, Mich. (USA).

F. ROSENDAHL

Die Trennung von Lignosulfonsäuren und Kohlenhydratsulfonsäuren aus den Sulfitleugen der Zellstoffverarbeitung kann nach M. N. CYPKINA und I. M. BALASOVA¹ durch Fällung der Lignosulfonsäuren bei pH 0,1–6,5 als Kobaltammin-Komplexsalze erfolgen. Als Fällungsmittel werden $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ verwendet, wobei die Lignosulfonsäuren als freie Säuren oder Salze in der Lösung vorliegen können. Aus den Komplexsalzen können die freien Säuren durch Lösen des Niederschlages in Alkali und Kationenaustausch mit Ionenaustauschern dargestellt werden.

¹ Ž. prikl. Chim. **32**, 166–173 (1959) [Russisch]. Zentrales Wiss. Forsch.-Inst. f. Papier (UdSSR).

H. NIESWAND

Analyse von Tallölen und Tallharzen. R. HERRLINGER¹ berichtet zusammenfassend über die zur Zeit gebräuchlichen *Untersuchungsverfahren für Tallöle und Tallharze*. Bei *Tallölen* werden *chemisch* bestimmt: Säurezahl, Verseifungszahl, Harzsäuren, Fettsäuren, Unverseifbares, poly-ungesättigte Säuren, gesättigte Fettsäuren, Ölsäure und Jodzahl; von *physikalischen* Werten kommen in Frage: Farbe, Feuchtigkeit, spez. Gewicht, Refraktion, Viscosität, Flammpunkt, Fließpunkt, Trübungspunkt und Titer. Bei den *Harzen* werden *chemisch* bestimmt: Säurezahl, Verseifungszahl, Harzsäuren, Fettsäuren, Unverseifbares, Asche, Eisen, Abietinsäure und Dehydroabietinsäure; die *physikalisch* zu bestimmenden Werte sind: Farbe, Härte, optische Drehung und Erweichungspunkt. Die für die einzelnen Punkte möglichen Verfahren werden kritisch besprochen. Da der Harzgehalt der Tallöle besonders interessiert, sind für dessen Bestimmung ausführliche Beispiele sowohl für rohes Tallöl als auch für destilliertes und gereinigtes Tallöl aufgeführt. Neben automatischen, potentiometrischen Titrationen wird eine andere Titrationmethode beschrieben, bei der 40 g Fettsäuren in Methanol gelöst und mit Schwefelsäure am Rückfluß kühler gekocht werden. Nach Abkühlung wird Äther zugesetzt, die Mineralsäuren werden mit Salzlösung extrahiert und die im Äther gelösten Harzsäuren können dann titriert werden. Auch eine Veresterungsmethode wird erläutert. Bei dem Harzanteil spielt die Bestimmung der Fettsäuren eine bedeutende Rolle. Hierbei kommen noch Härteprüfungen in Frage. Die Ausdehnung der Untersuchungen auf spektrographische (IR und UV) Methoden und Gaschromatographie wird vorgeschlagen.

¹ J. Amer. Oil Chemists Soc. **36**, 119–124 (1959). Arizona Chem. Comp., Panama City, Florida (USA).

B. ROSSMANN

Die Methode zur Extraktion von Pigmenten aus pflanzlichem Material, wie sie vom *Analytical Methods Committee*¹ empfohlen worden ist, verbessert V. H. BOOTH² in zwei Punkten. Die Einwaage wird mit etwa der gleichen Gewichtsmenge Quarzsand, einigen Milligramm Chinol, 5 ml Aceton und 5 ml Petroläther (KP 40 bis 60° C) vermischt. Nach dem Absitzen wird die Lösung in eine Schicht von Petroläther, die auf einer halbgesättigten wäßrigen Lösung von Ammoniumsulfat liegt, gegossen. Der Rückstand wird sorgfältig verrieben und dann mit Aceton und Petroläther versetzt. Die Lösung wird wieder dekantiert und das Verfahren wiederholt, wobei der Rückstand mit einigen Tropfen Wasser befeuchtet wird. Wenn alles extrahiert ist, wird aus den vereinigten Extrakten das Aceton mit Wasser herausgewaschen. — Der Vorteil des Verfahrens liegt darin, daß die Substanz im Aceton-Petroläthergemisch rascher absitzt als in Aceton allein. Die Ammoniumsulfatlösung verhindert die Bildung kolloidaler Lösungen.

¹ Analyst **75**, 568 (1950); vgl. diese Z. **133**, 387 (1951). — ² Analyst **84**, 464—465 (1959). Univ. Cambridge und Med. Res. Council (England). G. DENK

Einen halbquantitativen Gesamtoalattest in Blattgemüse für züchterische Zwecke schlägt B. NIEDIECK¹ vor. Es handelt sich dabei um eine Kombination des Analysenganges nach C. J. L. BAKER² mit der Dihydroxynaphthalinmethode von R. S. PEREIRA³. Die Extraktion und Isolation des Oxalates ist wesentlich vereinfacht worden. — *Arbeitsweise*. Etwa 0,01 g Pflanzenmaterial (kreisrunde Blattausschnitte von 6 oder 8 mm Durchmesser) übergießt man in einem Reagensglas mit 2 ml 1 n Salzsäure und läßt über Nacht etwa 18 Std abgedeckt stehen. 4 Tr. des salzsauren Extraktes gibt man mit einer Hütchenpipette in ein weiteres Reagensglas, welches mit 12 mg Magnesium beschickt worden ist, gibt nach 15 min 2 ml 2,7-Dihydroxynaphthalinlösung (10 mg in 100 ml konz. Schwefelsäure) unter Wasserbadkühlung zu und kocht anschließend 30 min. Die violette Färbung bonitiert man mit Hilfe einer Farbskala. Mit Hilfe dieser Technik können 3—4 Personen an einem Tag 500 Pflanzen analysieren. Die Bonitierung ergibt relative Zahlen, die mit den absoluten Analysenergebnissen nach der Methode von BAKER und PEREIRA in guter Korrelation stehen.

¹ Züchter **29**, 184—185 (1959). Max-Planck-Inst. Kulturpflanzenzüchtung, Hamburg-Volksdorf. — ² Analyst **77**, 340 (1952); vgl. diese Z. **139**, 381 (1953). — ³ Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **36/37**, 398 (1951); vgl. diese Z. **134**, 229 (1951/52).

W. GRÜTZ

Die Bestimmung von Zink in Pflanzenasche läßt sich nach K. YAMAMOTO¹ gut mit der oscillopolarographischen Methode von L. A. MATHESON und N. NICHOLS² ausführen. 1 g Asche wird in Salzsäure gelöst, zur Trockne eingedampft, von SiO₂ befreit und die Kieselsäure mit Salzsäure-Ammoniumchlorid nachbehandelt. In Wasser aufgenommen wird mit Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff das Zink extrahiert und wieder in Salzsäure (0,02 n) übergeführt. Nach Auffüllen auf 25 ml werden 6 ml in Ammoniak-Ammoniumchlorid-Grundlösung polarographiert. Der Spitzenstrom ist der Konzentration proportional bei Gehalten von 2—10 · 10⁻⁴ m. Die Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit colorimetrischen Analysen.

¹ Jap. Analyst **8**, 245—248 (1959). [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.). Tōhoku Univ. (Japan). — ² Trans. electrochem. Soc. **73**, 193 (1938). K. CRUSE

Zur Bestimmung von p-tert.-Butylbenzoesäure in Alkydharzen auf Cocosfettsäurenbasis ziehen P. J. SECREST und B. KOSCIESZA¹ die Differenz der Extinktionen bei 282,5 und 300 nm heran. Die Methode ist nur anwendbar auf Alkydharze, die Cocosfettsäuren oder ähnliche Fettsäuren von hochgesättigtem Charakter enthalten. Eine Arbeitsvorschrift ist im Original angegeben.

¹ Analyt. Chemistry **31**, 1402—1404 (1959). Sherwin-Williams Co., Chicago, Ill. (USA). L. ACKER

Zur Trennung und quantitativen Bestimmung der bei der Reaktion von Phenol mit Formaldehyd auftretenden niedermolekularen Reaktionsprodukte verwendet H. G. PEER¹ die Papierchromatographie mit Benzol-Essigsäure-Wasser (10:4:1) als Fließmittel. Die R_f -Werte nehmen mit steigender Molekülgröße ab, sie sind bei Verbindungen mit o-ständigen OH-Gruppen höher als mit p-ständigen. Für die quantitative Bestimmung, die am Beispiel von o- und p-Hydroxymethylphenol besprochen wird, werden die Papierstreifen mit den Flecken ausgeschnitten, mit anderen, gleich großen Papierstreifen bedeckt und mit Wasser extrahiert. Die Lösung wird mit 4-Aminoantipyrin versetzt und die Extinktion der entstehenden roten Verbindung bei 510 nm gemessen. 0,005–0,100 mg der Phenole lassen sich mit einem Fehler von 1–2% bestimmen. — *Ausführung.* 1 ml der Probelösung, die neben o- und p-Hydroxymethylphenol viel Phenol und Natronlauge enthalten kann, neutralisiert man gegen Lackmus, verdünnt mit Methanol auf das 10fache und bringt 50 μ l an das obere Ende eines 14 $\times$ 40 cm großen Filterpapiers (Schl. & Sch. 2043 b). Links und rechts davon trägt man eine reine Mischung der beiden Phenole auf. Man läßt 7 Std im Dunkeln im absteigenden Verfahren wandern, trocknet bei Zimmertemperatur im Luftstrom, schneidet Streifen mit den Flecken aus, bedeckt mit gleichgroßen Streifen aus demselben Papier, wobei keine Luftblasen dazwischen bleiben dürfen und extrahiert mit dest. Wasser. Wenn 2 ml Extrakt gesammelt sind, verdünnt man auf 8 ml, gibt 0,6 ml einer 0,2%igen wäßrigen Lösung von 4-Aminoantipyrin, 1 ml 0,4 n Ammoniak und 1 ml 0,4%ige $K_3 [Fe(CN)_6]$ -Lösung dazu und mißt die Extinktion bei 510 nm.

¹ Recueil Trav. chim. Pays-Bas 78, 631–643 (1959). Centr. Lab. T.N.O. Delft (Holland). G. DENK

Für die Bestimmung von Isopren in Reaktionsgemischen hat M. KUBÍNOVÁ¹ ein auf dem Prinzip der Gas-Flüssigkeitschromatographie beruhendes Verfahren entwickelt und seine Anwendbarkeit mit bekannten Methoden, nämlich der Absorptionsmethode und der colorimetrischen Methode verglichen. — *Gaschromatographische Bestimmung.* Die zuverlässige gaschromatographische Trennung der in den zu untersuchenden Proben anwesenden C_4 - und C_5 -KW-Stoffe wird bei der Arbeitstemperatur von 35° C mit Cyclopentanoncäureäthylester als stationärer Phase (in 20%iger Gewichtsmenge auf natürlicher Kieselgur „Borovany“ von der Korngröße 0,2–0,4 mm) in Wasserstoff als Trägergas (Strömungsgeschwindigkeit von 42,5 ml/min) erzielt. Die dazu benutzte Apparatur (Abbildung im Original) besteht neben den üblichen Teilen der gaschromatographischen Apparate aus einer Umleitungseinrichtung für die Dosierung der gasförmigen Proben (2–5 ml) und aus einem elektromagnetischen Teil zum Zerbrechen der in eingeschmolzenen Capillaren dosierten flüssigen Proben (10–20 mg), die dort mittels eines verschiebbaren elektrisch beheizten Ofens gleichzeitig verdampft werden. Außerdem ist an den Apparat noch eine Sättigungseinrichtung angeschlossen, die dafür sorgt, die Verluste der stationären Flüssigkeit in der eigentlichen Trennsäule (3 m Länge; 100 g Gesamtfüllung; Temperieren mit Thermostatwasser) zu eliminieren. Die Bestimmung der abgetrennten Komponenten erfolgt mit Hilfe von Wärmeleitfähigkeitszellen. Der ganze Apparat kann monatelang ohne bemerkenswerte Störungen arbeiten. Mit der beschriebenen Apparatur können sämtliche in den analysierten Gemischen in Betracht kommenden KW-Stoffe gut voneinander getrennt werden, besonders auch Isopren und Trimethyläthylen, deren Trennung bisher nicht gelungen ist². Die Analysendauer beträgt etwa 40 min; die quantitative Auswertung der Chromatogramme erfolgt durch Ausmessung der unter den betreffenden chromatographischen Zonen befindlichen Flächen (Berechnung der Fläche durch Multiplizieren der Zonenhöhe mit der in deren Hälfte abgemessenen Zonen-

breite). Die gaschromatographische Methode, die für Gemische mit Siedepunkten bis etwa 40°C und den breitesten Bereich der Komponentenkonzentrationen geeignet ist, liefert Resultate mit einem $\pm 2\%$ igen durchschnittlichen relativen Fehler (nur bei Isoprenkonzentrationen von $< 5\%$ wurden höhere Abweichungen beobachtet). — Das *colorimetrische Verfahren* wird durchgeführt, indem man in einer dickwandigen gläsernen Ampulle $3\text{ g} \pm 0,1\text{ g}$ Quecksilber(II)-acetat mit 10 ml 1% iger Essigsäurelösung in Methanol und 5 ml der methanolischen Lösung der Probe (max. 30 mg Isopren in 50 ml Lösung) versetzt und gut verschlossen 45 bis 55 min auf $70 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Nach dem Abkühlen gibt man 20 ml Methanol (wasserfrei) zu, filtriert und mißt im Filtrat bei 430 nm gegen reines Methanol als Vergleichsflüssigkeit. Die Eichkurve ist eine Gerade. Das Verfahren ist ebenso wie die Gaschromatographie für Isopren selektiv, die üblichen Begleiter des Isoprens stören nicht, nur Isobuten verändert die Farbe der Lösung von Gelb in Orange. Die Störung verschwindet, wenn man Proben nach der Bildung des Isopren-Quecksilberacetatkomplexes bis zum nächsten Tage stehen läßt und erst dann mißt. — Bei der *Absorptionsmethode* schüttelt man die auf 45°C erwärmte Probe in Pipetten des Orsatapparates bzw. im Dien-Absorber³ zuerst mit Maleinsäureanhydrid, dann nacheinander mit 70% iger und 87% iger Schwefelsäure. Das Verfahren ist nicht selektiv für Isopren, vielmehr wird der Gesamtgehalt an konjugierten Dienen festgestellt. Daneben können auch Isoolefine und n-Olefine bestimmt werden; man kann diese Methode jedoch nur für Proben benutzen, die $> 85\%$ an konjugierten Dienen enthalten. Isobuten stört, weil es in Maleinsäureanhydrid polymerisiert. Man kann aber die Polymerisation durch Zugabe eines höher siedenden Amins zum Maleinsäureanhydrid verhindern. — Aus dem durchgeführten Vergleich der drei erwähnten analytischen Verfahren geht hervor, daß die Absorptionsmethode besonders für die Proben mit Isoprenkonzentration von $> 85\%$, das gaschromatographische Verfahren für alle Proben mit Isoprenkonzentrationen von $> 5\%$ und die colorimetrische Methode speziell für Proben mit niedrigen Konzentrationen an Isopren geeignet sind.

¹ Chem. Průmysl **9**, 160—164 (1959). [Tschechisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Forsch.-institut f. synthet. Kautschuk, Gottwaldov (ČSR). — ² KNIGHT, H. S., *Analyt. Chemistry*, **30**, 9 (1958); vgl. diese Z. **164**, 414 (1958). — ³ BROOKS, F. R., L. LYKKEN, W. B. MILLIGAN, H. R. NEBEKER u. V. ZAHN, *Analyt. Chemistry* **21**, 1109 (1949); vgl. diese Z. **133**, 363 (1951). M. HRIVNÁČ

Über die papierchromatographische Analyse der Dicarbonsäuren in Polyestern berichten P. FIJOLKA, R. KAYLER und J. LENZ¹ in Fortsetzung einer früheren Arbeit². Bei der Überprüfung des von I. ARENDT und H. J. SCHENCK³ beschriebenen Verfahrens wird festgestellt, daß die Verseifung des Polyesters mit alkoholischer Lauge nicht zulässig ist, da unter diesen Bedingungen aus Maleinsäure größere Mengen Äthoxybernsteinsäure entstehen, welche bei den von ARENDT und SCHENCK³ angegebenen Trennbedingungen Glutarsäure vortäuschen würde. Neben Äthoxybernsteinsäure entstehen noch geringe Mengen Äpfelsäure sowie einer unbekannten Säure, was für die praktische Analyse jedoch ohne Bedeutung ist. Verf. empfehlen folgende *Arbeitsweise*: *Aufbereitung der Polyester zur chromatographischen Trennung der Säuren*. $0,3\text{ g}$ Polyester, in 25 ml Aceton gelöst, werden bei Raumtemperatur mit soviel $0,5\text{ n}$ Natronlauge versetzt, daß, bezogen auf die Estergruppen, ein 20% iger Überschuß vorhanden ist. Die Mischung wird bis zur vollständigen Verseifung auf der Maschine geschüttelt. Anschließend wird der Alkaliüberschuß mit $0,5\text{ n}$ Salzsäure neutralisiert. Die wäßrig-acetonische Lösung wird über eine saure Kationenaustauschersäule, die Wofatit KPS 200 enthält, gegeben und mit etwa 150 ml absol. Alkohol nachgewaschen, bis die abtropfende Lösung nicht mehr sauer reagiert.

Die Lösung wird im Vakuum auf dem Wasserbad bei rund 40° C eingengt und dann auf 50 ml aufgefüllt; 0,01–0,02 ml dieser Lösung werden zum Chromatographieren aufgetragen. — *Papierchromatographische Trennung und Nachweis eines Säuregemisches bzw. Hydrolysats.* Benzol, Aceton, Ameisensäure und Wasser werden im Verhältnis 100:100:20:60 gemischt und 5 min geschüttelt. Das Gemisch wird bis zur Trennung beider Phasen stehen gelassen (15 Std), und dann wird die wäßrige Phase abgezogen. Die organische Phase wird zur Chromatographie benutzt. 0,01 ml der wäßrigen Dicarbonsäurelösung werden aufgetragen und eindimensional absteigend quer zur Faserrichtung chromatographiert. Papier: Schl. & Sch. 2043 b; Laufstrecke: 24 cm; Laufzeit: 3½ Std; Temperatur: ~ 23° C. Das Chromatogramm wird an der Luft getrocknet und mit Wasserdampf behandelt, um die Ameisensäure vollständig zu entfernen. Das Sichtbarmachen der Flecke erfolgt mit gepufferter Methylrotlösung nach H. KALBE⁴. — *Trennung der Dicarbonsäuren von linearen Polyestern.* Das Lösungsmittel wird wie eben beschrieben bereitet, aber zweiphasig verwendet. Das Papier muß bis zur wäßrigen Phase eintauchen. Aufgetragen werden jeweils 1000–4000 µg Polyester im Gemisch mit den Dicarbonsäuren (je 15–20 µg). Das Gemisch wird eindimensional aufsteigend längs der Faserrichtung chromatographiert. Papier: Schl. & Sch. 2043 b. Laufstrecke: 30–43 cm; Laufzeit: 8–15 Std; Temperatur: ~ 20° C. — Von den üblichen, in Polyestern vorkommenden Dicarbonsäuren werden unter diesen Bedingungen nach steigendem R_f -Wert getrennt: Maleinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Fumarsäure, Adipinsäure, Phthalsäure, Sebacinsäure. — Bezugnehmend auf die vorstehende Veröffentlichung bestätigten I. ARENDT und H. J. SCHENCK die Bildung von Äthoxybernsteinsäure bei der alkoholischen Verseifung. Sie empfehlen deshalb, zur Bestimmung der Dicarbonsäuren in Polyestern die Verseifung in wäßrigem Medium vorzunehmen und anschließend mit dem von ihnen empfohlenen Fließmittel zu chromatographieren.

¹ Kunststoffe 49, 222–225 (1959). Inst. f. Kunststoffe, Akad. Wiss. Berlin. —

² FIJOLKA, P., J. LENZ u. F. RUNGE: Makromolekulare Chem. 26, 61 (1958). —

³ Kunststoffe 48, 111 (1958). — ⁴ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 297, 19 (1954); vgl. diese Z. 149, 315 (1956). H. GARSCHAGEN

Die polarographische Bestimmung von Butylmethacrylat (BM) in Polybutylmethacrylat, welches Dibutylphthalat (DBP) als Weichmacher enthält, beschreiben V. N. DMITRIEVA und V. D. BEZUGLYJ¹: 1–1,5 g Probe werden im Verlauf von 3–4 Std in 10 ml Benzol gelöst und mit Methanol verdünnt. Polarographiert wird — nach Entlüften — in einer 0,02 n Lösung von Tetramethylammoniumjodid in 94%igem Methanol bei Gegenwart von 4–6% Benzol. Die Halbstufenpotentiale sind: –1,99 V für BM bzw. –1,77 und –2,06 V für DBP (gegen Quecksilberanode). Für die Bestimmung von 1–3% BM neben 6–7,5% DBP ergeben sich Analysenwerte mit einem Fehler von weniger als 10%.

¹ Zavodskaja Laborat. 25, 555 (1959) [Russisch]. Fabr. f. Dentalbedarf, Charkow (UdSSR). H. WUNDERLICH

Zur Bestimmung von Kaliumpersulfat in Butadien-Styrol-Latex haben M. KLÁTIL und O. MIKL¹ das von I. M. KOLTHOFF u. Mitarb.² stammende polarographische Verfahren so abgeändert, daß es auch für solche Latexe anwendbar ist, die statt Natriumstearat als Emulgierungsmittel ein Gemisch von butylierten Naphthalinsulfo- und -disulfosäuren (sogenanntes Neokal) enthalten. Das anwesende Neokal bewirkt nämlich eine Deformierung der polarographischen $K_2S_2O_8$ -Welle in dem Sinne, daß der vordere Teil der Welle verdrängt wird, während das Stufenende gut entwickelt bleibt und eine im ganzen zuverlässige quantitative Auswertung (die Abhängigkeit der $K_2S_2O_8$ -Konzentration von der betreffenden Stufenhöhe ist geradlinig) ermöglicht. Dies gilt aber nur für den p_H -Bereich 6–7.

Bei höheren p_H -Werten tritt eine weitere Deformierung ein und bei $p_H < 4$ wird überhaupt keine Stufe ausgebildet. — *Ausführung.* Man versetzt etwa 10 g der mit einer Injektionsspritze entnommenen Probe mit 20 ml Wasser und 2 ml der 6 n Schwefelsäure, neutralisiert mit 0,5 n Kalilauge gegen Methylrot und füllt im 100 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke; eine etwa auftretende schwache Trübung der Lösung stört beim Polarographieren nicht. Nach Entlüftung (5–7 min im Stickstoffstrom) wird von 1,0 V bis 1,8 V polarographiert (Kalousek-Gefäß, Reservoirhöhe 40 cm, Tropfdauer 2,6 sec). Die relativen Fehler betragen bei 95%iger Zuverlässigkeit 2,8%, bei 99%iger Zuverlässigkeit 5,1%. — Die Methode kann auch zur Bestimmung von Kalumpersulfat in Butadien-Acrylonitril-Latex angewendet werden; das Acrylsäurenitril stört unter den angeführten Bedingungen nicht.

¹ Chem. Průmysl 9, 274–275 (1959) [Tschechisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Forsch.-Inst. f. synthet. Kautschuk, Gottwaldov (ČSR). — ² KOLTHOFF, I. M., L. S. GUSS, R. R. MAY u. A. I. MEDALLA: J. Polymer. Sci. 1, 340 (1946). M. HŘIVNÁČ

Bestimmung von Zirkonium in Zirkonium-Siccativen (Zirkonium Drier). C. F. HIRN und C. A. LUCCHESI¹ geben eine einfach titrimetrische Methode an, mit deren Hilfe sich eine Bestimmung mit nur 0,3 g Probe in 40 min ausführen läßt. Die schwefelsaure Lösung wird mit ÄDTA im Überschuß versetzt und der Überschuß mit Wismutnitratlösung zurücktitriert. — *Ausführung.* 0,3 g der Substanz werden auf 0,1 mg genau in ein 250 ml-Becherglas eingewogen. Dann erhitzt man mit 25 ml verd. Schwefelsäure (1 + 4) 5 min auf einer Heizplatte, jedoch ohne die Lösung zum Kochen kommen zu lassen. Nach Zugabe von 10 ml 10%iger Diammoniumtartratlösung und 10,00 ml 0,05 M ÄDTA-Lösung wird der p_H -Wert mit Ammoniakpufferlösung (350 ml konz. Ammoniak und 54 g NH_4Cl im Liter) und Perchlorsäure (1 + 3) auf 2 gebracht (Beckman- p_H -Meter, Modell G). Man läßt 5 min leicht sieden, kühlt ab und verdünnt auf 100 ml. Nach Zusatz von 1,3 g Thioharnstoff wird mit 0,05 M Wismutnitratlösung auf die erste gelbe Färbung titriert. Kurz vor dem Endpunkt wird der p_H -Wert noch einmal überprüft. Man berechnet den Zirkoniumgehalt nach der Gleichung: Prozent Zr = [Milliliter ÄDTA · Molarität ÄDTA — Milliliter $Bi(NO_3)_3$ · Molarität] · 91,22 · 100/Einwaage in Milligramm. Die Ergebnisse werden mit denen nach der Veraschungsmethode und der Mandelsäuremethode² nach saurer Hydrolyse verglichen. Für Octoat- und Naphthenat-Trocknungsmittel mit etwa 6% Zirkonium wird eine Standardabweichung von 0,03% angegeben. Die Störungen, die bei dieser Methode auftreten, können auf die gleiche Weise eliminiert werden wie von J. S. FRITZ und M. JOHNSON³ für die Wismuttitration angegeben worden ist.

¹ Analyt. Chemistry 31, 1417–1418 (1959). Sherwin-Williams Co., Chicago, Ill. (USA). — ² KUMINS, C. A.: Analyt. Chemistry 19, 376 (1947); vgl. diese Z. 131, 445 (1950). — ³ Analyt. Chemistry 27, 1653 (1955); vgl. diese Z. 155, 365 (1957).

MARGOT ZIMMERMANN

Die gravimetrische Bestimmung von Celluloseacetat in Doppelbasis-Treibmitteln führen A. N. FLETCHER, R. H. PIERSON und E. ST. CLAIR GANTZ¹ durch. Sie hydrolysieren das Celluloseacetat in alkalischer Lösung zu Cellulose. Dabei zersetzt sich die Nitrocellulose zu verschiedenen wasserlöslichen Produkten. Die Cellulose kann dann gravimetrisch bestimmt werden. — *Arbeitsweise.* 4 g zerkleinerte Probe (20 mesh) werden genau gewogen und in einem 300 ml-Jodzahlkolben mit 250 ml der Hydrolyselösung (siehe unten) übergossen und mindestens 15 Std stehen gelassen. Danach gibt man einige Tropfen Phenolphthaleinlösung zu (falls hier keine Rotfärbung eintritt, so ist zu wenig Hydrolyselösung zugegeben worden) und säuert mit wenig Essigsäure an. Eine Al_2O_3 -Fritte wird mit 50%iger

Essigsäure gewaschen, 30 min auf $725 \pm 25^\circ \text{C}$ erhitzt und nach dem Abkühlen im Exsiccator in einem geschlossenen Wägegläschen gewogen. Dann bringt man sie auf eine Saugflasche und gießt den Überstand der hydrolysierten Mischung durch einen Pulvertrichter hindurch. Der Rückstand wird mit 60 ml heißer, 50%iger Essigsäure 6 min leicht gekocht, abgekühlt und mit weiterer Essigsäure von $40\text{--}60^\circ \text{C}$ quantitativ übergespült. Der Trichter und die Wandungen werden mit Aceton gründlich gewaschen und der Niederschlag wird trockengesaugt. Man trocknet den Niederschlag im Vakuumofen mindestens 3 Std bei $100 \pm 5^\circ \text{C}$ und einem Maximaldruck von 40 mm Hg. Dann wird die Fritte in ein Wägegläschen gebracht, offen im Exsiccator abgekühlt und geschlossen ausgewogen. — *Hydrolyselösung.* Zu 640 ml 95%igem Äthanol gibt man 42 ± 2 ml gesätt. Kaliumhydroxydlösung hinzu, mischt und verdünnt mit 640 ml Diäthyläther. Man filtriert und stellt die Normalität durch Titration mit eingestellter Säure fest ($0,45 \pm 0,05 \text{ n}$). — Will man exakte Resultate erhalten, so muß man eine Korrektur für die unlöslichen Bestandteile, die die Nitrocellulose enthalten kann (bis zu 0,4%) anbringen. Dazu führt man mit der zur Herstellung des Treibmittels verwendeten Nitrocellulose den angegebenen Arbeitsgang durch. Falls sie nicht zur Verfügung steht, muß man sich mit der Aschekorrektur begnügen, für die man nach dem Auswägen der Fritte diese 30 min bei 725°C glüht, abkühlt und wieder auswägt. Diese Korrektur ist jedoch weniger genau. — Für 6 Analysen benötigt man 26 Std. Der relative Fehler beträgt bei einem durchschnittlichen Gehalt von 5% Celluloseacetat 1%.

¹ Analyt. Chemistry **31**, 1224—1226 (1959). Naval Ordnance Test Station, China Lake, Calif. (USA).

MARGOT ZIMMERMANN

HCH (Hexachlorcyclohexan) und DDT (Dichlor-diphenyl-trichlormethylmethan) in Mischungen in Handelspräparaten lassen sich nach F. STRACHE¹ bestimmen, da die beiden Insecticide bei zwei verschiedenen Spaltungsmethoden verschiedene Mengen Chlorionen abspalten. Diese werden bestimmt, und aus 2 Gleichungen können die gesuchten Gehalte errechnet werden. — *Arbeitsweise.*

1. *Monoäthanolamin-Abbau.* Eine 300 mg DDT + HCH entsprechende Menge Streupulver wird in einen verschließbaren 250 ml-Extraktionskolben eingewogen und mit 1—3 ml Glykolmonoäthyläther extrahiert. Nach Zusatz von 10 ml Monoäthanolamin verseift man 30 min im siedenden Wasserbad. Nach Abkühlung verdünnt man mit 10 ml Wasser und neutralisiert unter Kühlung mit 25%iger Salpetersäure gegen Phenolphthalein. Nach Zusatz von weiteren 10 ml Salpetersäure und 25 ml 0,1 n Silbernitratlösung läßt man im Dunkeln absitzen, filtriert, wäscht nach und titriert mit 0,1 n Ammoniumrhodanidlösung gegen Ammoniumeisen(III)-sulfat zurück. (Verbrauch an 0,1 n AgNO_3 -Lösung t_1 ml) — 2. *Natrium-Isopropanol-Abbau.* Eine 100 mg DDT + HCH entsprechende Menge wird in 25 ml Isopropanol gelöst. Dann werden 2,0—2,5 g metallisches Natrium zugegeben und es wird 30—40 min am Rückflußkühler unter Umschütteln gekocht. Das überschüssige Natrium wird nach dem Abkühlen mit etwa 10—15 ml 50%igem Isopropanol, das tropfenweise unter Umschütteln zugesetzt wird, zerstört. Dann wird mit 60 ml Wasser verdünnt und der Isopropylalkohol vorsichtig weggekocht. Unter Kühlung wird wieder mit Salpetersäure neutralisiert (Phenolphthalein), weitere 10 ml Salpetersäure und 25 ml 0,1 n Silbernitratlösung werden zugesetzt, worauf wie unter 1 weiterbehandelt wird. Der Verbrauch an 0,1 AgNO_3 -Lösung wird auf die gleiche Einwaage wie unter 1 umgerechnet und ist = t_2 . Wenn x die gesuchte Menge DDT in Gramm und y die gesuchte Menge HCH in Gramm (beide bezogen auf die Einwaage) sind, dann ergibt sich unter der Berücksichtigung der Molekulargewichte von 354,5 für DDT und von 291,0 für HCH $x = 0,01182 (t_2 - 2 \cdot t_1)$ und $y = 0,00323 (5 \cdot t_1 - t_2)$.

¹ Fette u. Seifen **61**, 186—187 (1959). Hyg. Inst., Hamburg. B. ROSSMANN

Eine neue Farbreaktion für Dieldrin und Endrin beschreiben E. J. SKERRETT und E. A. BAKER¹. Die Insecticide werden in benzolischer Lösung durch Erhitzen mit Bortrifluorid-diäthyläther in Ketone übergeführt. Hieraus werden in üblicher Weise die entsprechenden 2,4-Dinitrophenylhydrazone hergestellt, welche beim Zugabe von Tetraäthylammoniumhydroxyd in äthanolischer Lösung in rote Verbindungen übergeführt werden können. Unter kontrollierten Bedingungen lassen sich auf diese Weise 10 µg Dieldrin oder Endrin bestimmen, während 1 mg DDT oder BHC ohne Einfluß auf die Bestimmung sind.

¹ Chem. and Ind. 1959, 539. Long Ashton Res. Stat., Univ. Bristol (England).
H. GARSCHAGEN

Für die Probenahme im Gelände und die Analyse von Nervengasen wie Tabun (Äthyl-N,N-dimethylphosphoramidoocyanid) und Sarin (Isopropylmethylphosphorfluoridat) haben E. NEALE und B. J. PERRY¹ eine neue Methode ausgearbeitet. Die Verff. haben zunächst für die Probenahme eine kleinere Waschflasche für nur 2 ml Cyclohexanol konstruiert, die einen möglichst großen Effekt in bezug auf die Absorption der Nervengase im Lösungsmittel besitzt. Sie ist im Original beschrieben. Die Genauigkeit der Erfassung der Nervengase nach früheren Methoden^{2,3} läßt sich so auf $\pm 1\%$ steigern. Die Zeiten für die Probenahme können zwischen 2 und 10 min liegen. Die analytischen Arbeitsgänge sind von den Verff. bereits beschrieben worden³.

¹ Analyst 84, 226—232 (1959). Chem. Def. Exp. Establ., Porton Down, Salisbury, Wilts. (England). — ² MARSH, D. J., u. E. NEALE: Chem. and Ind. 1956, 494; vgl. diese Z. 155, 151 (1957). — ³ MARSH, D. J., u. E. NEALE: J. appl. Chem. 8, 394 (1956).
KLAUS BRODERSEN

Die gaschromatographische Analyse von Fettalkoholmischungen (C₁₀–C₂₀) aus Sojabohnenöl, Leinsamen und Walratöl (Spermoil) beschreiben W. E. LINK, H. M. HICKMAN und R. A. MORRISSETTE¹. Die Öle werden mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert und die gewonnenen Alkohole mit Essigsäureanhydrid verestert. Die Verhältnisse zwischen den Gewichts- und Flächen-Prozenten werden geprüft, dabei wird eine nur teilweise Übereinstimmung gefunden². — *Arbeitsweise.* Zur Trennung diente ein Fraktometer GC 2 (Fa. Beckman). Das Trägergas Helium strömte mit 42 ml/min, die Arbeitstemperatur betrug 228° C. Die Probengröße war 2 µl. Die Bandenflächen wurden mit einem kompensierenden Planimeter ermittelt. Die Trennsäule hatte eine Länge von etwa 2,70 m und einen inneren Durchmesser von 0,6 mm. Die Füllung bestand aus 15% Resoflex 446 auf Chromosorb W (60–80 mesh, Johns-Manville; vorbehandelt mit konz. Salzsäure, 10% iger Natronlauge und Wasser, 2 Std getrocknet bei 200° C). Die stationäre Phase war kurzzeitig bis 260° C und über Wochen bis 230° C stabil. Die gestopfte Säule wurde 8 Std im Fraktometer bei 220° C vorbehandelt.

¹ J. Amer. Oil Chemists' Soc. 36, 300—303 (1959). Archer-Daniels-Midland Comp., Minneapolis, Minnesota (USA). — ² Frühere Mitteilung: LINK, W. E., H. M. HICKMAN u. R. A. MORRISSETTE: J. Amer. Oil Chemists' Soc. 36, 20 (1959); vgl. diese Z. 171, 316 (1959).
D. JENTZSCH

Über eine neue 2-Stufen-Austauschtechnik zur Bestimmung von oberflächenaktiven Substanzen berichten M. E. GINN und C. L. CHURCH¹. Zur Analyse von Gemischen anionischer und nichtionischer Detergentien entfernt man zunächst mit Hilfe eines stark sauren Kationenaustauschers (z. B. Dowex 50 X 4, 20–50 mesh, H-Form) störende Kationen und läßt anschließend einen schwach basischen Anionenaustauscher (Duolite A-7, durch Behandlung mit NaOH und Na₂CO₃ in die OH-Form übergeführt) passieren. Hierbei laufen die nichtionischen Bestandteile

durch, während die anionischen festgehalten und anschließend mit Lauge verdrängt werden. — *Arbeitsweise.* Die verwendeten Glassäulen (25 cm lang, 3 cm Innendurchmesser) werden mit je 100 ml vorbereitetem Austauscherharz beschickt und miteinander verbunden. 50 ml Probelösung [4%ig in Wasser-Isopropanol (1 : 1)] werden auf die obere Säule gegeben und mit 500 ml Wasser-Isopropanol (1 : 1) nachgewaschen (7–8 ml/min). Im Ablauf der unteren Säule werden die nicht-ionischen Bestandteile nach Abdampfen des Lösungsmittels durch Auswägen bestimmt. — Sofort nach dem Auswaschen werden die auf der unteren Säule festgehaltenen anionischen Bestandteile mit 200 ml 2%iger Natronlauge (in Wasser-Isopropanol) eluiert und mit dem gleichen Lösungsmittel nachgewaschen, bis man ein Eluat von 210–220 ml erhalten hat. Dieses wird tropfenweise mit konz. Schwefelsäure gegen Phenolphthalein neutralisiert und anschließend mit verd. Natronlauge auf pH 7–8 eingestellt. Man überführt in einen Meßzylinder, erwärmt im Wasserbad auf 50° C und versetzt für je 100 ml Lösung portionsweise mit 18 g Natriumcarbonat, um den Alkohol auszusalzen. Nach der Phasentrennung (über Nacht stehen lassen) wird die Alkoholschicht bei Raumtemperatur gemessen und in einem aliquoten Teil durch Eindampfen und Wägen der Gehalt an anionischen Bestandteilen ermittelt. — Enthält eine Probe viel anorganische Salze, so wird sie zuerst im Soxhlet mit 95%igem Äthanol extrahiert, die äthanolische Lösung zur Trockne gedampft und der ausgewogene Rückstand anschließend wie oben weiterverarbeitet. — *Zur Analyse von Produkten, welche nur nichtionische Detergentien enthalten*, beschreiben die Verff. ein vereinfachtes Verfahren, bei dem die Probelösung im Scheidetrichter mit einem Gemisch eines stark basischen Anionenaustauschers (Dowex 1X10, OH-Form) und eines stark sauren Kationenaustauschers (wie oben) geschüttelt wird. In der ablaufenden Lösung kann dann in üblicher Weise durch Eindampfen und Auswägen der Gehalt an nichtionischen Bestandteilen ermittelt werden. — Nach der gleichen Methode können kleinere Mengen (12–15 g) nichtionischer Detergentien gereinigt werden. — Die Genauigkeit der Methoden liegt bei $\pm 5\%$. Schwefelsäureester und Sulfonsäureester lassen sich nicht bestimmen, da sie unter den Arbeitsbedingungen verseift werden.

¹ Analyt. Chemistry **31**, 551–555 (1959). Monsanto Chemical Co., Dayton, Ohio (USA).
H. GARSCHAGEN

Über die papierchromatographische Trennung von Alkanolamiden in Waschmitteln berichten E. HEINERTH und J. POLLERBERG¹. Die durch Alkoholextraktion abgetrennten Fettsäurealkanolamide werden salzsauer verseift, Fettsäuren und Fettalkohole mit Äther ausgeschüttelt und die entstandenen Alkanolaminhydrochloride anschließend papierchromatographisch identifiziert. — *Arbeitsweise.* Etwa 1 g Alkohol-Extrakt des zu untersuchenden Waschmittels wird mit 30 ml 6 n Salzsäure 6 Std unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird mit 50 ml Wasser verdünnt und zweimal ausgeäthert. Die ätherische Phase wird verworfen, die wäßrige auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der Eindampfrückstand wird mit höchstens 3 ml 0,5 n Lauge gegen Phenolphthalein alkalisch gemacht, wobei ein Brei entsteht, den man über ein kleines Filter abfiltriert. 2–5 μ l des Filtrats werden auf einem Filterpapierstreifen (7 $\times$ 30 cm), Schl. & Sch. 2040 b, getropft und 4–6 Std aufsteigend mit einem Gemisch aus Isopropanol-Wasser-konz. Ammoniak (80:18:2) chromatographiert. Ist die Lösungsmittelfront 15–20 cm hochgestiegen, so trocknet man den Streifen über Nacht an der Luft oder 30 min bei 80° C. Dann besprüht man mit einer 0,04%igen Lösung von Bromkresolgrün in Äthanol. Die Flecken treten blau auf gelbem Grund hervor. Zur Identifizierung läßt man auf dem gleichen Papierstreifen 100 μ g eines Amingemisches mitlaufen. Primäre Amine können auch mittels der Ninhydrinfärbung nachgewiesen werden; man besprüht

(auch nach vorheriger Bromkresolgrün-Besprühung) mit einer höchstens 14 Tage alten 0,2%igen Ninhydrin-Lösung in n-Butanol-2 n Essigsäure (95:5) und erwärmt anschließend auf 80°–100° C. Man erhält violette Flecken. — R_f -Werte: *Monoäthanolamin* 0,59; *Diäthanolamin* 0,77; *Triäthanolamin* 0,86; *Isopropanolamin* 0,71. — Alkanolamine werden in gleicher Weise, nur ohne vorhergehende Hydrolyse untersucht. Man wendet insgesamt etwa 100 μ g Amin an; Optimalmenge für jedes Amin ist 40–50 μ g. Die Erfassungsgrenzen betragen bei der Ninhydrinfärbung etwa 0,2 μ g, bei der Bromkresolgrünfärbung etwa 2 μ g Alkanolamin.

¹ Fette u. Seifen **61**, 376–377 (1959).

H. GARSCHAGEN

Das kationische Detergens Désogène (Methylphenyldodecyltrimethylammonium) läßt sich nach Untersuchungen von L. ROBERT, R. GOLDSTEIN und J. POLONOVSKI¹ in 0,1 m Lösung von Tetramethylammoniumhydroxyd oder Lithiumchlorid polarographisch reduzieren. Das Halbstufenpotential liegt bei –1,75 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode, die Stufenhöhe wächst bis zu Gehalten von 0,5 mg/ml der Konzentration proportional. Bei höheren Gehalten bildet sich ein Maximum bei –1,95 V aus, welches durch hohe Ionenstärke der Grundlösung (1 m LiCl) unterdrückt wird. Dem Maximum geht eine Stufe voran (bei –1,8 V), die dem Ilcovič-Gesetz nicht gehorcht.

¹ Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 319–321. Fac. Méd., Paris (Frankreich).

K. CRUSE

Haarfärbemittel waren Gegenstand einer ausgedehnten analytischen Untersuchung von C. IACOBELLI TURRI¹. Die Verf. gibt folgende *Arbeitsanweisung*. Handelt es sich um Haarfärbemittel in Form von Cremes, Shampoos und dergleichen, so vermischt man 2 g der Präparate mit 10 ml Wasser und fügt tropfenweise Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion zu. Man erwärmt fast zum Kochen, läßt auskühlen und filtriert. Cremes im halbfesten Zustand sind leicht abzufiltrieren, gelatinöse Abscheidungen koaguliert man mit Natriumchlorid, versetzt mit 0,5 bis 1 g Aktivkohle, schüttelt und filtriert. Aus dem Hauptanteil des sauren Filtrats gewinnt man durch Extraktion mit Äther die *Phenole*, aus der alkalischen Lösung ebenfalls mit Äther die *primären aromatischen Amine* und aus der hydrogencarbonat-alkalischen Lösung mit Äthylacetat die *Aminophenole*. — *Papierchromatographie*. Einen Anteil der sauren Lösung neutralisiert man mit Ammoniak tropfenweise und entsalzt gegebenenfalls mit einem Ionenaustauscher. Zur Ausführung der Chromatographie wird eine Glaskammer, mit einer am Rande geeignet ausgekehlten 12 × 18 cm Kunststoffplatte (9 × 15 × 18 cm) bedeckt, empfohlen. Die Platte ist mit einer Aufhängevorrichtung für zwei 12 × 12 cm Papierstreifen (Schl. & Sch. Nr. 2043 MgJ) versehen. Ein Einfülltrichter mit Hahn reicht mit dem Ausflußrohr bis an den Boden der Kammer, wo das Lösungsmittelgemisch (A: Butanol-Essigsäure-Wasser 4:1:5 und B: Butanol-Äthanol-Wasser 4:1:5) in dünner Schicht ausgebreitet ist. Die Papierstreifen mit den Probetüpfeln hängt man mittels der Deckelplatte in die Kammer und füllt nach 20–30 min durch den Trichter weiteres Lösungsmittelgemisch ein ohne die Streifenränder zu benetzen. Nach Erreichen einer Laufstrecke von 7–8 cm (~ 1 Std), in beiden Richtungen jeweils mit den Systemen A und B, besprüht man die getrockneten Streifen mit einer Lösung von 0,5 g p-Dimethylaminobenzaldehyd in 120 ml Wasser und 30 ml Salzsäure. Die Diamine färben sich rot, die Aminophenole gelb und die mehrwertigen Phenole beim Erwärmen violett. Geeignet sind noch andere Reagentien, z. B. 1 g Vanillin, in der Wärme in 150 ml Wasser gelöst und mit 5 ml Salzsäure versetzt, oder eine 1%ige wäßrige Silbernitratlösung. Es wurden für die einzelnen Verbindungen den Lösungsmittelsystemen A und B entsprechend unter anderem folgende R_f -Werte gefunden:

p-Toluylendiamin A: 0,52; B: 0,55. — *m*-Toluylendiamin 0,59; 0,70. — *p*-Aminodiphenylaminosulfonsäure 0,56; 0,44. — *p*-Aminophenol 0,57; 0,74. — *o*-Aminophenol 0,72; 0,82. — *p*-Phenylendiamin 0,48; 0,54. — *m*-Phenylendiamin 0,53; 0,58. — *p*-Nitrophenylendiamin 0,67; 0,73. — *Metol* 0,69; 0,58. — *Pikraminsäure* 0,85; 0,52. — *o*-Nitroaminophenol 0,93; 0,88. — *Resorcin* 0,90; 0,92. — *Glycin* 0,50; 0,51. — *p*-Aminodiphenylamin 0,82; 0,89. — *p*-Phenylendiaminosulfonsäure 0,19; 0,13. — *p*-Aminodiphenylaminosulfonsäure 0,56; 0,44. — *2*-Aminophenol-4-sulfonsäure 0,20; 0,17. — In Farbtafeln sind die mit den verschiedenen Reagentien erhältlichen Farbreaktionen der Phenole, Aminophenole und Diamine reproduziert, die Analysen von 21 Haarfärbemitteln werden mitgeteilt.

¹ Ann. Chimica 49, 459—498 (1959). Ist. Sup. Sanita, Rom (Italien). H. FREYTAG

Prüfung von Nagellacken und Betriebskontrolle behandelt G. A. NOWAK¹. Geprüft werden die Trockenzeit (die 2—3 min betragen soll), die Viscosität (die 300—400 Centipoise aufweisen soll), die Auftragbarkeit, der Verlauf („Fluß“), der Glanz, die Lichtbeständigkeit, die Härte, die Haftfestigkeit. Schließlich wird etwa vorhandene freie Säure bestimmt. Für alle Prüfungen werden ausführliche Anweisungen gegeben. Außerdem werden die Zusammensetzung der Nagellacke und die Einflüsse von Zusätzen besprochen.

¹ Seifen, Öle, Fette, Wachse 85, 287—290, 323—324 u. 346—347 (1959).

A. KURTENACKER

4. Analyse von biologischem Material

Den Gesamtwassergehalt des Körpers ermitteln D. MENDELSON und N. W. LEVIN¹ durch die colorimetrische Bestimmung von Antipyrin (1,5-Dimethyl-2-phenyl-3-pyrazolon) im Plasma. — *Arbeitsweise*. Man enteiweißt 2 ml Plasma durch Zugabe von 1 ml Cadmiumreagens (104 g 3CdSO₄ · 8H₂O und 508 ml 1,0 m Schwefelsäure zu 1 l mit Wasser aufgefüllt) und 1 ml 1,1 n Natronlauge. Man rührt um und zentrifugiert 5 min bei 3000 U/min und 3—4 min bei 1500 U/min. Dann setzt man in mit Schliffstopfen versehenen Röhrchen folgende Proben an: 1. 1,5 ml Wasser, 2. 1 ml Standard (20 µg Antipyrin) + 0,5 ml Wasser, 3. 1,5 ml des enteiweißten Serums. Zu jeder Probe gibt man 5 ml Eisessig und 0,25 ml 15%ige Natriumnitritlösung. Man schüttelt um, läßt 20 min stehen, fügt 0,25 ml 75%ige Ammoniumsulfamatlösung zu und schüttelt bis zur Beendigung der Gasentwicklung (etwa 3—5 min). Dann setzt man den Proben 1 ml frisch bereitete 10%ige Naphthylaminlösung in Eisessig zu und stellt sie 5 min in ein Wasserbad von etwa 50° C. Man kühlt ab, läßt 20 min bei Zimmertemperatur stehen und mißt die Extinktion mit einem 580 nm-Filter, wobei die Blindprobe = 100 gesetzt wird. Die Mikrogramm Antipyrin/ml Plasma errechnen sich aus der Formel $T/S \times 20/0,75$, wobei T und S die Extinktionen der Test- bzw. Standardproben sind. Der mittlere Fehler beträgt weniger als 2%. Es werden durchschnittlich 99,7% Antipyrin mit einer Standardabweichung von 2,2% wiedergefunden.

¹ J. Lab. clin. Med. 54, 311—319 (1959). Univ. Witwatersrand, und Johannesburg General Hosp. (Südafrika).

URSULA BAUMANN

Bestimmung der Urinacidität mittels Kalkwasser. A. DE GREGORIO-ROCASOLANO-Y-TURMO¹ führt Untersuchungen über die Verwendung von Kalkwasser für die Acidimetrie bei Harnuntersuchungen durch. Bei entsprechend vorsichtiger Behandlung des Urins ist Kalkwasser durchaus brauchbar. Mit Natronlauge werden Vergleichsbestimmungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind zufriedenstellend.

¹ Inform. Quim. analit. 13, 74—80 (1959). Real Acad. Med., Valencia (Spanien).

IRMGARD PFITZER

Die radiochemischen Methoden zur Bestimmung von Spurenelementen in biologischem Material vergleicht T. T. GORSUCH¹ in einem zusammenfassenden Bericht. Der Verf. geht auf die Bestimmungen von *Blei, Quecksilber, Zink, Selen, Arsen, Kupfer, Kobalt, Silber, Cadmium, Antimon, Molybdän, Strontium und Eisen* ein. In allen Fällen ist die „nasse Verbrennung“ (mit Ausnahme von Quecksilber) beim Aufschluß zu empfehlen. Wie der Verf. betont, will er mit seiner Übersicht andere Forscher ermutigen, sich der sehr empfindlichen radiochemischen Methoden zu bedienen. (65 Literaturzitate).

¹ Analyst 84, 135—173 (1959). Radiochem. Centre, Amersham, Bucks. (England).

KLAUS BRODERSEN

Über die flammenphotometrische Bestimmung von Natrium, Kalium und Calcium in Serum und Harn berichten A. HÄUSSLER und P. HAJDÚ¹. Neben der bekannten gegenseitigen Beeinflussung dieser Elemente werden besonders die durch den Eiweißgehalt hervorgerufenen Störungen diskutiert, da auf die zeitraubende Abtrennung des Eiweißes verzichtet werden soll. Die Natriumbestimmung wird durch den Eiweißgehalt nicht gestört. Bei der Kaliumbestimmung können die Störungen durch Natriumzusatz verringert werden. Die Störung der Calciumbestimmung hängt vom Verhältnis Eiweiß/Calcium ab.

¹ Mitt. dtsh. pharmaz. Ges. u. pharmaz. Ges. DDR (Arch. Pharmaz. [Weinheim] 292, H. 5) 29, 73—84 (1959). Pharmazeut.-wiss. Lab. Farbwerke Hoechst A.G.

F. ROSENDAHL

Die Ultramikrobestimmung von Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- und SO_4^{2-} in 0,5 μl Zellsaft von *Ethmodiscus rex* (Centrales), einer tropischen Planktondiatomee beschreibt M. N. PETRIKOVA¹. — *Arbeitsweise*. 1. *Cl⁻-Bestimmung*. Mit einer Meßcapillare entnimmt man 0,020—0,025 μl der Urlösung und bringt sie in das Titriergefäß mit 1 μl 0,02 n Schwefelsäure. Dann titriert man nach früher beschriebenen Techniken² potentiometrisch mit 0,01 n AgNO_3 -Lösung, die man in Portionen von je 0,2 μl zugibt. — 2. *Na-Bestimmung*. 0,025—0,030 μl Zellsaft bringt man in ein Gefäß von 2 mm $\varnothing$ mit 1 μl bidest. Wasser, versetzt mit 5 μl gesätt. Zinkuranylacetatlösung und läßt 3 Std stehen. Man zentrifugiert, löst den Niederschlag in 1,5—2 μl Wasser, gibt 2—3 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Kriställchen von 0,2—0,3 mm $\varnothing$ und 0,1 bis 0,2 μl 3 n Ammoniak dazu und titriert mit 0,1 m ÄDTA-Lösung gegen Eriochromschwarz T. — 3. *Ca-Bestimmung*. 0,1 μl Zellsaft gibt man in 1 μl bidest. Wasser, versetzt mit 0,3 μl 1 n Natronlauge und titriert mit 0,01 m ÄDTA-Lösung gegen Murexid. Im Meerwasser und in einigen Zellsaftproben kann Ca^{2+} auch durch amperometrische Titration ($E = +1\text{ V}$) eines Ce^{4+} -Überschusses mit FeII -Salzlösung nach Lösen des Calciumoxalatniederschlags bestimmt werden. — 4. *Mg-Bestimmung*. 0,005—0,1 μl Zellsaft werden mit 0,3 μl bidest. Wasser verdünnt, dazu gibt man je 0,1 μl 5%ige Sacharose- und 5%ige Hydroxylammoniumchloridlösung sowie 0,1 μl 0,05%ige Titangelblösung. Dann versetzt man mit 0,5 μl 1 n Natronlauge, füllt in eine Colorimetriercapillare von 0,3 mm $\varnothing$ und 10 mm Länge und vergleicht die Färbung mit der von Standardproben. — 5. *Die SO_4^{2-} -Bestimmung* erfolgt mit Bariumchloranilat³. Zur Abtrennung störender Ionen zentrifugiert man 0,1 μl Zellsaft und 0,3 μl Wasser durch eine Austauschersäule von 1 mm $\varnothing$ und 5—7 mm Länge mit dem Ionenaustauscher KU-2. Man wäscht mit 0,3 μl bidest. Wasser nach, gibt zur sauren Lösung 0,1 μl 20%iges Ammoniak, 0,2 μl 0,05 m Kaliumbiphtalatlösung, etwa 1 μl Äthanol und festes Bariumchloranilat. Den Sulfatniederschlag und das überschüssige Chloranilat zentrifugiert man ab und colorimetriert die Lösung gegen Standardproben. — 6. *K-Bestimmung*. In 0,1 μl Zellsaft fällt man mit 0,05 μl $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ -Lösung das $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, läßt 30 min stehen

und zentrifugiert. Man mißt dann mit dem Mikroskop Höhe und Breite des Niederschlages, bestimmt daraus das Volumen und vergleicht mit unter gleichen Bedingungen hergestellten Standardfällungen. — Die Arbeitstechnik aller Bestimmungen ist schon früher beschrieben worden.

¹ Ž. anal. Chim. **14**, 239—241 (1959). [Russisch]. (Mit engl. Zus. fass.). V. I. Vernadskij-Inst. f. Geochem. u. anal. Chem. Akad. Wiss. SSSR, Moskau. — ² ALIMARIN, I. P., u. M. N. PETRIKOVA: Ž. anal. Chim. **9**, 127 (1954); PETRIKOVA, M. N., u. I. P. ALIMARIN: Ž. anal. Chim. **12**, 462 (1957); vgl. diese Z. **146**, 32 (1955); **161**, 362 (1958). — ³ BAERTOLACINI, R. J., u. J. E. BARNEY: Analyt. Chemistry **29**, 281 (1957); vgl. diese Z. **158**, 292 (1957).
H. NIESWAND

Eine schnelle Mikromethode zur Bestimmung von Calcium in Serum durch direkte komplexometrische Titration in stark alkalischer Lösung mit *Calcein als Fluoreszenzindicator* im ultravioletten Licht beschreiben I. M. BETT und G. P. FRASER¹. Dieses Verfahren erfordert nur ein kleines Volumen an Serum (0,1 ml oder weniger) und im Serum vorhandene störende Substanzen (Mg, Phosphat) haben in den praktisch vorkommenden Mengen keinen Einfluß. — *Arbeitsweise*. Zu 4 ml 0,25 n Natronlauge in einem Porzellanschälchen (4 cm Durchmesser und 1 cm tief) gibt man 0,1 ml Serum, 1 Tr. täglich frische Indicatorlösung (4 mg Calcein in 100 ml 0,25 n Natronlauge) und titriert im UV-Licht (Philips MBL/U-Quecksilberlampe, 125 Watt, 3650 Å, Ilford-Filter Nr. 828) mit ÄDTA-Lösung aus einer Agla-Mikrobürette. Im Endpunkt verschwindet die grüne Fluoreszenz unter Farbwechsel nach Blauviolett. Die Natronlauge ist auf Calciumfreiheit zu prüfen, gegebenenfalls ist eine Korrektur erforderlich. 0,5 µg Ca in 3 ml sind noch ohne weiteres bestimmbar. Die Beziehung zwischen Calciummenge und ÄDTA-Verbrauch ist wenigstens bis 60 µg Ca linear. Schwach hämolysierte und ikterische Seren (Bilirubingehalt unter 10 mg/100 ml) lassen sich ebenfalls einwandfrei titrieren. Urämische Seren zeigen ab und zu eine bläulichweiße Fluoreszenz, die die Bestimmung jedoch nicht stört (Farbumschlag nach Violett). Manchmal fluorescieren Seren, die 1—2 Tage bei Zimmertemperatur gestanden haben stark grün, hervorgerufen durch Verunreinigung mit *Pseudomonas fluorescens*. Hier ist der Endpunkt nicht zu erkennen. — Ein Vergleich von Ergebnissen nach dieser Methode mit denen nach der klassischen Arbeitsweise von B. KRAMER und F. TISDALL² (Calciumoxalat), modifiziert von E. J. KING³ und denen der ÄDTA-Titration mit Murexid als Indicator und photometrischer Endpunktsbestimmung⁴ ergibt keine nennenswerten Unterschiede.

¹ Clin. chim. Acta (Amsterdam) **4**, 346—356 (1959). Univ. Aberdeen (Großbritannien). — ² J. biol. Chemistry **46**, 339 (1921). — ³ Mikroanalysis in Medical Biochemistry, 2. Aufl. S. 84, J. u. A. Churchill Ltd., London, 1951. — ⁴ KIBRICK, A. C., M. ROSS and H. E. ROGERS: Proc. Soc. exp. Biol. Med. **81**, 353 (1952); vgl. diese Z. **140**, 235 (1952).
E. BANKMANN

P. CARTIER und J. CLÉMENT-MÉTRAL¹ bestimmen Calcium im Serum ebenfalls durch Titration mit ÄDTA-Lösung bei Gegenwart von Calcein. Gemessen wird dabei photometrisch das Verschwinden der Fluoreszenz des Indicators beim Verbrauch der Calciumionen durch das Chelat. Die Genauigkeit beträgt $\pm 1,5\%$; Magnesium stört nicht. — *Ausführung*. 20—100 µl der mit einer Mikropipette abgemessenen Probe versetzt man mit 0,25 n Natronlauge, einigen Tropfen einer 20%igen Lösung von sekundärem Octanol in Äthylalkohol, um das Schäumen zu verhindern, und mit Calceinlösung (siehe unten) und titriert mit 0,01 m ÄDTA-Lösung (siehe unten), wobei die Fluoreszenz des Indicators mit einem Fluorimeter automatisch registriert wird. In gleicher Weise nimmt man mit CaCl₂-Lösung eine Eichkurve auf und ermittelt in 3 ml Natronlauge den Blindwert. — Zur Herstellung der Indicatorlösung löst man 2 g Calcein in 25 ml 1 n Natronlauge und verdünnt mit bidest. Wasser auf

250 ml. Zum Gebrauch wird davon täglich eine 1:100 verdünnte Lösung bereitet. — Die ÄDTA-Lösung erhält man durch Auflösen von 37,21 g Dinatriumäthylendiamintetraacetat in 600 ml Wasser. Man bringt die Lösung mit Natronlauge auf pH 10,5 bis 11 und verdünnt mit bidest. Wasser zum Liter. Durch Verdünnen stellt man die 0,01 m Lösung für die Titration her.

¹ Clin. chim. Acta (Amsterdam) **4**, 357—363 (1959). Fac. Méd., Paris (Frankreich).
G. DENK

Zur Bestimmung der aus Salben durch die Haut absorbierten Quecksilber-Präcipitaten verwenden D. L. SORBY und E. M. PLEIN¹ eine radiochemische Methode. Die Verf. markieren mit ²⁰³HgCl₂, fällen mit Ammoniak, stellen nach bekannten Methoden die Präcipitatsalben her und tragen die Salben Ratten auf die Haut auf. Nach 24 Std werden die Ratten getötet und die beiden Nieren unter Zusatz von Natriumsulfidlösung verascht. Der Quecksilbergehalt läßt sich durch Messung der β - oder γ -Aktivität der Proben ermitteln. Die Verf. ziehen die Messung der γ -Strahlung vor, da diese nicht durch Selbstabsorption in den Proben gefälscht werden kann. Die Methode ist empfindlicher als alle bisherigen.

¹ J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **48**, 308—310 (1959). Univ. Washington Seattle (USA).
KLAUS BRODERSEN

Über die Bestimmung von Ammoniak in Plasma und Blut durch Diffusionsmessungen nach einer Methode von D. SELIGSON und H. SELIGSON¹ berichten J. A. JAQUEZ, R. JELTSCH und M. HOOD². Man muß bei der Bestimmung die anfänglich vorhandene Ammoniak-Konzentration von der während der Messung aus Proteinen freiwerdenden unterscheiden können. Bei der Messung (colorimetrische Bestimmung des überdiffundierten Ammoniaks mit Nesslers Reagens) folgt die Anfangskonzentration der Gleichung $x = Q(1 - e^{-kt})$, wobei x die diffundierende Menge Ammoniak, Q die Gesamtmenge Ammoniak, k die Diffusionskonstante und t die Zeit ist. Wird während der Messung Ammoniak in Freiheit gesetzt, so folgt die insgesamt diffundierende Menge der Gleichung $x = (Q - \alpha/2,3 k) (1 - 10^{-kt}) + \alpha t$, wobei α die Konstante für die Geschwindigkeit der Freisetzung ist. Aus den erhaltenen Diffusionskurven kann durch lineare Extrapolation auf $t = 0$ der Ausdruck $Q - \alpha/2,3 k$ ermittelt werden, aus dem dann die wahre, zur Zeit $t = 0$ vorhandene Menge an Ammoniak errechnet werden kann. Aus den verschiedenen Konstanten ergibt sich, daß die Bestimmung mit Kaliumcarbonat besser ist, als die mit dem Kaliumcarbonat/Kaliumbicarbonat-Gemisch und daß die vielfach in Kliniken angewandte Methode von SELIGSON und SELIGSON für Routine-Analysen bei konst. Bedingungen zwar geeignet ist, die erhaltenen Werte aber erst nach Bestimmung der Kinetik auf die wahre Ammoniak-Konzentration umgerechnet werden müssen.

¹ SELIGSON, D., u. H. SELIGSON: J. Lab. clin. Med. **38**, 321 (1951); vgl. diese Z. **135**, 381 (1952). — ² J. Lab. clin. Med. **53**, 942—954 (1959). Sloan Kettering Inst. for Cancer Res., New York (USA).
URSULA BAUMANN

Die Bestimmung von Arsen in biologischem Material durch Aktivierungsanalyse beschreibt H. SMITH¹. Die Proben (3—6 mg) werden zunächst in Polyäthylenbehälter eingewogen, verschlossen in Aluminiumhüllen gesteckt und in einem Atomreaktor einen Tag mit Neutronen bestrahlt, wodurch das enthaltene Arsen radioaktiv wird. (Auf die gleiche Weise wird eine Probe [1—2 mg] reines Arsen behandelt. Man löst sie nach der Bestrahlung in Natronlauge und füllt auf 1 l auf. 1 ml dieser Lösung wird auf 100 ml aufgefüllt und 1 ml davon als Standard verwendet.) Die bestrahlte Probe wird zur Entfernung der organischen Substanz mit 5 ml konz. Salpetersäure und 3 ml konz. Schwefelsäure in einem 25 ml-Gefäß erhitzt, bis alle

Salpetersäure verdampft ist (~ 45 min). Dann arbeitet man nach einer modifizierten Methode von M. D. THOMAS und T. R. COLLIER² weiter, indem man die Substanz quantitativ in ein 200 ml-Gefäß überführt, 10 μ g inaktives Arsen als Trägersubstanz, dann 2 ml konz. Schwefelsäure, 4 ml konz. Salzsäure, 5 ml einer 15%igen Natriumjodidlösung und 0,4 ml einer 40%igen Zinn(II)-chloridlösung in 50%iger Salzsäure zufügt. Man verdünnt auf 150 ml, erwärmt 5 min auf einem siedenden Wasserbad, gibt dann 10 g Zinkgranalien (16–22 mesh) zu und wartet 15 min bis zum Nachlassen der Wasserstoffentwicklung. In dieser Zeit ist das Arsen als Arsenwasserstoff übergegangen und wird in 1 ml 1,6%iger Quecksilberchloridlösung, der 5 ml 0,001 n Jodlösung in 40%igem Natriumjodid zugesetzt sind, aufgefangen. Es empfiehlt sich, vor das Auffanggefäß ein mit Bleiacetat getränktes Wattefilter zur Aufnahme sich etwa bildenden Schwefelwasserstoffs zu schalten. Alle Verbindungsstücke werden in das Auffanggefäß hinein ausgespritzt, das Volumen der Lösung fixiert und diese in einem Geiger-Zähler (M 6) auf ihre Radioaktivität hin untersucht. Die gesuchte Menge Arsen ergibt sich aus dem Vergleich mit der Standardlösung. Die Methode eignet sich zur Analyse von *Haaren lebender und toter Lebewesen*. Von 2 Analytikern können bis zu 100 Proben in 2 Tagen durchgeführt werden.

¹ Analyt. Chemistry **31**, 1361–1363 (1959). Univ. Glasgow (Schottland). —

² THOMAS, M. D., u. T. R. COLLIER: J. Ind. Hyg. Toxicol. **27**, 201 (1945).

URSULA BAUMANN

Zur Mikrobestimmung von Fluorid in Urin verwendet G. J. MULDER¹ die *Zirkonium-Eriochromcyanin-Methode* von S. MEGREGIAN² zur *photometrischen Bestimmung* und die Destillationsmethode von W. B. HUCKABAY, E. T. WELCK und A. V. METLER³. Der Verf. bestätigt die Angaben von E. RINCK⁴, wonach kein Fluoridverlust beim Eindampfen von Lösungen bei pH 6 eintritt. Zur Bearbeitung der Probe erhitzt der Verf. 100 ml Urin mit 2 g Magnesiumacetat nach Eindampfen auf 600°C. Die Methoden sind im Original beschrieben.

¹ Pharmac. Weekbl. **94**, 329–345 (1959). [Holländisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Univ. Utrecht (Holland). — ² Analyt. Chemistry **26**, 1161 (1954); vgl. diese Z. **154**, 284 (1957). — ³ Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **19**, 154 (1947). — ⁴ Bull. Soc. chim. France **15**, 305 (1948); vgl. diese Z. **129**, 412 (1949).

KLAUS BRODERSEN

Über eine Mikromethode zur Bestimmung des Serumeisens unter Verwendung einer von W. N. M. RAMSAY¹ entwickelten Methode berichtet C. W. WOODRUFF². — *Arbeitsweise*. Man gibt 60 μ l Serum aus einer kalibrierten Mikropipette in ein 6 $\times$ 50 mm-Reagensglas, setzt 100 μ l Wasser, 40 μ l 0,1 n Natriumsulfitlösung und 40 μ l 0,5%ige 2,2'-Dipyridyllösung in 0,5 m Acetatpuffer vom pH 4,0 zu. Man schüttelt lebhaft um, läßt 30 min bei Zimmertemperatur, dann 5 min im siedenden Wasserbad stehen (zwischendurch schütteln) und zentrifugiert nach 12–24 Std die ausgefallenen Eiweißstoffe ab. In der überstehenden Lösung mißt man die Extinktion bei 510 nm (hier in einem Beckman-DU-Spektrophotometer unter Verwendung der von O. H. LOWRY und O. A. BESSEY³ beschriebenen Mikroküvetten). Die Eisensmengen werden aus einer Eichkurve ermittelt. Für die Standardlösung löst man Eisendraht in konz. Salzsäure und verdünnt auf Konzentrationen zwischen 20 und 500 μ g/100 ml.

¹ Biochemic. J. **57**, VII (1954). — ² J. Lab. clin. Med. **53**, 955–957 (1959). Vanderbilt Univ., Nashville, Tenn. (USA). — ³ J. biol. Chemistry **163**, 633 (1946).

URSULA BAUMANN

Über die Anwendbarkeit enzymatischer Methoden in der analytischen Chemie berichtet T. M. DEVLIN¹. Verf. gibt eine zusammenfassende Übersicht der in der Biochemie und Klinik gebräuchlichen Fermentmethoden. Er bespricht ihre hohe

Empfindlichkeit und Spezifität sowie die Fehler, die bei nicht exakter Handhabung und bei Außerachtlassen der erforderlichen Bedingungen entstehen und dann recht erheblich sein können. Verf. unterteilt die Methoden in Gruppen und gibt einige Beispiele des Reaktionsverlaufes an: 1. Bestimmung eines der Reaktionspartner, Äthanol + $\text{DPN}^+ \rightleftharpoons$ Acetaldehyd + $\text{DPNH} + \text{H}^+$; Bernsteinsäure + oxydierter Farbstoff $\rightarrow$ Fumarsäure + reduzierter Farbstoff; L-Lysin $\rightarrow$ Cadaverin + CO_2 ; D-Glucose + $\frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow$ Gluconsäure + H_2O_2 . 2. Messen der Umsatzrate, $\text{TPN}^+ + \text{Glucose-6-phosphat} \rightleftharpoons \text{TPNH} + \text{H}^+ + 6\text{-Phosphogluconsäure}$; $\text{TPNH} + \text{H}^+ + 2 \text{ oxydierte Cytochrome c} \rightarrow \text{TPN}^+ + 2 \text{ reduzierte Cytochrome c}$. 3. Messen der Aktivierung, D-Alanin + $\text{FAD} \rightarrow$ Brenztraubensäure + $\text{FADH}_2 + \text{NH}_3$; $\text{FADH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{FAD} + \text{H}_2\text{O}_2$ und 4. Messen der Hemmung.

¹ Analyt. Chemistry **31**, 977—981 (1959). Merck Inst. Therapeut. Res., Rahway, N. J. (USA).
E. MÜLLER, Würzburg

Eine einfache Apparatur zur Immunelektrophorese wurde von G. ZIMMERMANN und K. KRÜGER¹ angegeben: Entsprechend Abb. 1 wird der mit Agar beschichtete Objektträger (5) auf eine Glasbrücke (6) gelegt und durch geeignet geschnittene Stücke aus Isolierschaumstoff „Piatherm“ (8) mit den Puffertrögen (2) verbunden,

in welche die Elektrodengefäße (3) mit Kohleelektroden und Gipsdiaphragma (4) eintauchen. Die Tröge sind in der durch Deckplatte verschlossenen Kammer (1) durch Gummipuffer (7) befestigt. Elektrolysiert wird 45 min mit

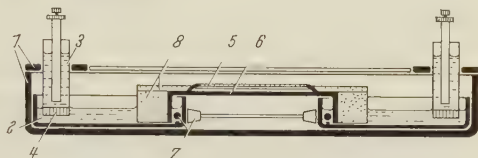


Abb. 1 Immunelektrophorese-Apparatur
nach ZIMMERMANN u. KRÜGER

120 V (5 mA, 7 V/cm) in Gelschicht aus gereinigtem Agar mit Veronalpufferlösung vom pH -Wert 8,6. Der Agar wird 3 Tage gegen Wasser dialysiert, die heiße 4%ige Lösung wird filtriert (heizbare Fritte G 4) und mit dem gleichen Volumen Pufferlösung verdünnt auf dem Objektträger gegossen (2 ml für eine Schichtdicke von 1 mm). 0,001—0,003 ml Probe werden dann in zwei mit einer Kanüle gestanzte Löcher (8 mm Abstand) aufgegeben. Nach Elektrolyse wird zwischen den Auftragsstellen und parallel zur Wanderungsrichtung ein 1 mm breiter Graben ausgeschnitten, der dann mit 0,05—0,1 ml Antiserum beschickt wird. Als Anwendungsbeispiel wird das Pherogramm von Rindernormalserum und von einer Rinder-Rohalbuminfraktion beschrieben.

¹ Pharmazie **14**, 222—223 (1959). Forschs.-Inst. Impfstoffe, Dessau. K. CRUSE

Einige neuere immunologische Nachweismethoden beschreibt J. J. MUNOZ¹ (Geldiffusions-Test, Anfärbung des Antikörpers mit einem fluoreszierenden Farbstoff, Hämagglutination und Hautanaphylaxe) und weist auf ihre Vorteile hin. 69 Literaturzitate.

¹ Analyt. Chemistry **31**, 981—985 (1959). State Univ. Missoula Mont. (USA).
URSULA BAUMANN

Die Erythrocytenbestimmung führt E. M. BESSONOVA¹ mit dem Photocolorimeter FEK-M aus. Die optische Dichte beträgt 0,71—1,05 bei Erythrocytengehalten von 3,4—5,03 Mill./ μl Blut. — Arbeitsweise. Blut wird mit 3%iger NaCl-Lösung auf das 200fache verdünnt und in einer 3 mm-Küvette mit dunkelrotem Filter colorimetriert. Die Bestimmung kann bei 10—11% Hämoglobingehalt und höher ausgeführt werden und ist 3—4mal schneller als die übliche Methode. Die Abweichungen gegenüber anderen Methoden betragen im Mittel ± 75000 .

A. I. VOROB'EV² untersucht die näheren Bedingungen für die vorstehende Bestimmung. Er kommt zu analogen Ergebnissen wie BESSONOVA, jedoch wird festgestellt, daß das mit 3,5%iger NaCl-Lösung verdünnte Blut erst nach 90 min colorimetriert werden kann. Diese Entwicklungszeit entfällt, wenn mit einer Lösung aus 27,6 g wasserfreiem Na₂SO₄ und 166,5 ml Eisessig (D 1,05—1,055), aufgefüllt auf 1 l, verdünnt wird. Große Mengen an Leukocyten stören die Bestimmung nicht. Lichtzeigerausschläge im Gebiet von 0,85—1,05 sind nicht proportional der Erythrocytenzahl, in diesem Gebiet versagt die Bestimmungsmethode. Eine Bestimmung dauert 1 min und läßt sich mit einer Genauigkeit von $\pm 1,5\%$ ausführen.

¹ Lab. Delo 5, Nr. 3, 9—10 (1959) [Russisch]. Inst. Arbeitshyg. und Berufskrankh. Minister. f. Gesundheitsschutz der RSFSR, Gorki. — ² Lab. Delo 5, Nr. 3, 10—16 (1959) [Russisch]. Zentr.-Inst. f. ärztliche Weiterbildung, Moskau.

H. NIESWAND

Über die chromatographische Bestimmung von C₁-C₆-Fettsäuren in Kulturen von anaeroben saccharolytischen Sporenbildnern (11 Stämme von Clostridium perfringens, 2 von C. septicum und 2 von C. oedematicum) berichtet J. ALEKSANDROWICZ¹. Die Kulturen werden 5 Tage bei 37° C in drei verschiedenen Medien (Rinderherz-Infusion mit und ohne 0,5% Glucose und halbsynthetisches Adams-Hendee-Medium mit 0,5% Glucose) gezüchtet und dann entweder sofort nach dem Zentrifugieren oder nach Zusatz von Alkali (1 n Kalilauge), neutralisiert und eingedampft oder nach alkalischer Hydrolyse (5 Std in strömendem Wasserdampf) papierchromatographisch aufgearbeitet. Man trägt 0,01 ml der zu untersuchenden Flüssigkeit auf Whatman-Papier Nr. 1 auf und chromatographiert aufsteigend mit n-Butanol-3 n Ammoniak. Die Fettsäuren werden mit 0,04%iger Bromthymolblau-Lösung entwickelt. Die R_F-Werte aller nachgewiesenen Säuren (*Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter-, Isobutter-, Valerian-, Isovalerian- und Capronsäure*) sind angegeben.

¹ Bull. Acad. pol. Sci., Sér. Sci. biol. 6, 483—487 (1958). Staatl. Inst. Hyg., Warschau (Polen).

URSULA BAUMANN

Über eine Methode zur Bestimmung nicht veresterter Fettsäuren im Blut und in Geweben berichten R. DZÚRIK, P. KOVÁCS und T. R. NIEDERLAND¹. Es handelt sich um eine Modifikation des Verfahrens von V. P. DOLE², die darin besteht, daß man der Extraktionsmischung 3 ml Heptan und 2 ml Wasser zusetzt. Der störende Einfluß von Milchsäure wird dadurch weitgehend ausgeschaltet, absolut spezifisch ist die Methode aber nicht.

¹ Naturwissenschaften 46, 327 (1959). III. Med. Univ.-Klinik, Bratislava (ČSR). — ² J. Clin. Invest. 35, 150 (1956).

E. MÜLLER, Würzburg

Die quantitative Analyse der in der Alkaligensäure enthaltenen Aminosäuren und des Glucosamins durch Säulenchromatographie führt H. YOKOI¹ durch. Zur Anwendung gelangt eine von S. MOORE und W. H. STEIN² ausgearbeitete Methode, die im chromatographischen Teil unverändert bleibt und im spektrophotometrischen geringfügig modifiziert wird. Es wird festgestellt, daß außer Glucosamin Asparaginsäure, Serin, Glutaminsäure, Glykokoll, Alanin, Valin, Isoleucin, Leucin, Phenylalanin und Lysin in nahezu äquimolekularen Mengen vorhanden sind. Nur Glutamin liegt in höherer Konzentration, Alanin in niedrigerer vor. Vor der Asparaginsäure erscheint eine unbekannte Ninhydrin-positive Substanz. — *Arbeitsweise.* Da der zu untersuchende Zucker-Polypeptid-Komplex nicht aus der Alkaligensäure isoliert werden kann, werden 19,34 mg der Säure mit 1,9 ml 6 n Salzsäure in einem Glasgefäß 24 Std im siedenden Wasserbad erhitzt. Das Hydrolysat wird zentrifugiert und der Niederschlag 3 mal mit je 0,5 ml Wasser gewaschen. Die überstehende Lösung und das gesammelte Waschwasser werden

einige Male über Phosphorpentoxyd und Natriumhydroxyd im Vakuum zur Trockene gebracht, um überschüssige Salzsäure zu entfernen. Danach löst man den Rückstand in 0,5 ml Citratpufferlösung von p_H 3,0 und bringt diese Lösung auf die Säule (Dowex-50, 250–500 mesh, $0,9 \times 100$ cm) auf. Man eluiert mit steigendem p_H (Citrat-Puffer, p_H 3,42, 4,25, 6,7, Natriumhydrogencarbonat/Natriumcarbonat p_H 8,3, Natriumhydrogencarbonat/Natronlauge p_H 9,2 und Natriumcarbonat p_H 11,0) bei Temperaturen von 37,5, 50, 75 und 25° C. Der Durchfluß wird automatisch auf 4 ml/Std gehalten und das Eluat mit Hilfe eines Fraktions-sammlers (je 1 ml) aufgefangen. Jede Fraktion wird mit 1 n Salzsäure oder Natronlauge auf p_H 5,0 gebracht, 1,0 ml der Lösung mit 0,05 ml Zinn(II)-chloridlösung ($2 \text{ g SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 124 ml 0,2 m Citratpuffer von p_H 5,0 gelöst) und 1,0 ml Ninhydrin-Reagens (1,0% ige Ninhydrin-Lösung in Äthylenglykol/0,2 m Citratpuffer 1:1) versetzt und umgeschüttelt. Man erhitzt 30 min im siedenden Wasserbad, kühlt unter fließendem Wasser und überführt die nun gefärbte Lösung quantitativ in ein Gefäß mit einer 3,5 ml-Marke. Man füllt zur Marke auf und mißt die Extinktion innerhalb 1 Std bei 570 nm gegen eine gleichbehandelte Blindprobe mit Wasser.

¹ J. biol. Biochemistry **46**, 133–139 (1959). School Med., Nagoya City Univ. —

² J. biol. Chemistry **176**, 367 (1948); **192**, 663 (1951); vgl. diese Z. **136**, 371, 438 (1952).

URSULA BAUMANN

Aminosäuren. Zur Bestimmung der freien Aminosäuren im Blutserum verwendet V. JIRGL¹ eine kombinierte Methode der horizontalen Elektrophorese (210 V bei etwa 14 Milliamp.) mit nachfolgender Papierchromatographie. —

Arbeitsweise. Vorbereitung des Extraktes. 1 ml Blutserum wird mit 9 ml Äthanol-Aceton (7:3) enteiweißt, zentrifugiert und der klare Überstand in einer Porzellanschale im Wasserbad verdampft. Der Rückstand wird sofort 3 mal (3,2, 1 ml) mit 96% igem Äthanol eluiert und das Eluat in einer Proberröhre verdampft. Der trockene Rückstand wird in 0,06 ml 70% igem Äthanol unter Erhitzen in siedendem Wasser aufgenommen und zentrifugiert. —

Elektrophorese. 0,03 ml des klaren Extraktes (entspricht 0,5 ml Blutserum) werden in einem 1,5 cm langen Strich in die Mitte des Whatman-Papiers Nr. 3 (12 $\times$ 37 cm) aufgetragen (Abb. 1). Das aufgetragene Muster wird nicht getrocknet. Das Papier wird mit Puffer (Pyridin-Eisessig-Wasser [10:10:450], p_H 4,7) befeuchtet (mit Ausnahme der Stelle mit dem aufgetragenen

Muster, um eine überflüssige Zerstreuung des Musters zu vermeiden) und die horizontale Elektrophorese in feuchter Kammer während 2 Std durchgeführt. Auf diese Weise erfolgt die Trennung der Gruppen von Aminosäuren in am Start bleibende neutrale und in saure und basische, die zur Anode bzw. zur Kathode wandern. Gleichzeitig wird das biologische Material entsalzt. — **Chromatographie.** Nach dem Trocknen werden die Enden des Elektropherogramms auf eine Gesamtlänge von 24 cm abgeschnitten und ein 24 $\times$ 40 cm großes Whatman-Papier Nr. 3

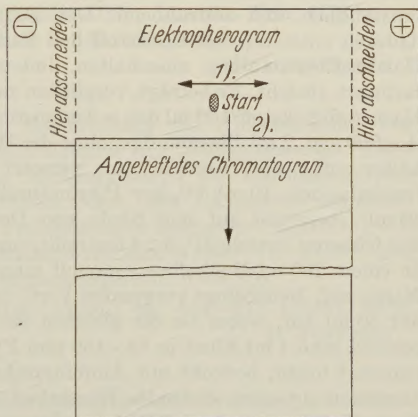


Abb. 1 Anordnung des Papiers bei der Trennung von Aminosäuren nach JIRGL

auf der Nähmaschine angeheftet (Abb. 1). Zum Schluß folgt die eindimensionale Entwicklung (senkrecht zur Richtung der Elektrophorese) im System n-Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5). Schon bei 1- bis 2fachem Entwickeln wird eine gute Auftrennung der Aminosäuren erzielt.

¹ *Experientia* (Basel) **15**, 235—237 (1959). Inst. Hämatologie u. Bluttransfusion, Prag (ČSR). H. GARSCHAGEN

Zur schnellen quantitativen Bestimmung von Aminosäuren ändern J. B. HIMES und L. D. METCALFE¹ die von H. R. ROBERTS² beschriebene Apparatur zur horizontalen Papierchromatographie bei erhöhter Temperatur etwas ab und chromatographieren mit dem von R. A. CLAYTON und F. M. STRONG³ empfohlenen Fließmittel Methyläthylketon-Propionsäure-Wasser (15:5:6). Auf Whatman-Papier Nr. 1 können 18 Aminosäuren als Hydrochloride bei 60° C innerhalb 2 Std auf einer Laufstrecke der Lösungsmittelfront von 20 cm befriedigend getrennt werden. Die getrockneten Chromatogramme werden mit Ninhydrin angefärbt und die Farbflecken densitometrisch an Hand von gleichzeitig mitchromatographierten Testlösungen ausgewertet.

¹ *Analyt. Chemistry* **31**, 1192—1194 (1959). Armour & Co., Chicago, III. (USA). —

² *Analyt. Chemistry* **29**, 1443 (1957); vgl. diese Z. **162**, 144 (1958). — ³ *Analyt. Chemistry* **26**, 1362 (1954); vgl. diese Z. **147**, 212 (1955). H. GARSCHAGEN

Eine Methode zur Bestimmung des Gesamt- α -Aminosäurestickstoffes im Plasma mit der photometrischen Ninhydrinmethode, bei der der Harnstofffehler ausgeschaltet ist, geben R. ROSENBLUM, M. WOLFMAN und L. LEITER¹ an. Für Serienuntersuchungen ist die genaue manometrische Kohlendioxydmethode zu umständlich und zeitraubend. Der Fehler der photometrischen Methode, der dadurch entsteht, daß Harnstoff den Farbwert erhöht, läßt sich nach vorheriger Harnstoffbestimmung ausschalten, indem man den entsprechenden Harnstofffarbwert abzieht. Er beträgt, verglichen mit Leucin, 0,03, das bedeutet, daß 10 mg Harnstoffstickstoff/100 ml den α -Aminostickstoffwert um 0,14 mg/100 ml steigern. — *Ausführung.* 2 ml Plasma, das, ohne die Werte zu ändern, 4 Wochen bei 4° C oder kälter aufbewahrt werden kann, versetzt man in einem konischen 50 ml-Zentrifugenglas mit 10 ml 1% iger Pikrinsäurelösung, schüttelt, zentrifugiert und gibt 10 ml Überstand auf eine Säule von Dowex 2-X 8²⁻⁴, die aber abweichend von der früheren Vorschrift⁴ 3 × 4 cm mißt, um sicher alle Pikrinsäure zurückzuhalten. In einem 100 ml-Meßkolben sammelt man das Eluat und füllt mit Wasser bis zur Marke auf. Neuerdings verwenden Verff. 1 ml Plasma, 5 ml Pikrinsäure und füllen auf 50 ml auf, wobei sie die gleichen Resultate erhalten. In Doppelansätzen pipettiert man 1 ml Eluat in 18 × 150 mm-Pyrex-Kulturgläser, setzt 1 ml Ninhydrinreagens³ hinzu, bedeckt mit Aluminiumkappen, schüttelt 10 sec, stellt für genau 15 min in ein stark siedendes Wasserbad und kühlt schnell auf Raumtemperatur. Nach Zugabe von 5 ml 50% igem Äthanol verschließt man mit Gummistopfen, schüttelt etwa 1 min maschinell und mißt die Extinktion bei 570 nm gegen Doppelblindansätze mit 2 ml Wasser statt Plasma, die genau wie die Probendoppelansätze mitgelaufen sind. Aus einer Standardkurve mit 0,04—0,2 m Mol Leucin/l entnimmt man die Konzentration.

¹ *J. Lab. clin. Med.* **54**, 132—135 (1959). Montefiore Hosp., New York, N. Y. (USA). — ² MOORE, S., u. W. H. STEIN: *J. biol. Chemistry* **176**, 367 (1948). —

³ MOORE, S., u. W. H. STEIN: *J. biol. Chemistry* **211**, 907 (1954); vgl. diese Z. **148**, 305 (1955/56). — ⁴ STEIN, W. H., u. S. MOORE: *J. biol. Chemistry* **211**, 915 (1954); vgl. diese Z. **151**, 79 (1956). E. MÜLLER, Würzburg

Zur *spektrophotometrischen Bestimmung von Aminosäuren* verbessert R. BORCHERS¹ die von W. A. SCHROEDER, L. M. KAY und R. S. MILLS² modifizierte-alkalische *Kupfersalzmethode* in der Art, daß zur Bestimmung des Kupfers *Biscyclohexanonoxalyldihydrazon* verwendet wird. Die Methode ist zur Aminosäurebestimmung in Blutproben geeignet. — *Arbeitsweise.* 1 Vol.-Teil Probeflösung (mit 0,1–1 m Mol Aminosäuren) wird mit 1 Vol.-Teil Kupferphosphatlösung (Herstellung siehe²) versetzt und gegebenenfalls mit Natronlauge bis zur schwachen Phenolphthaleinfärbung neutralisiert. Ein Blindwert aus 1 Vol.-Teil Wasser und 1 Vol.-Teil Kupferphosphatlösung wird analog angesetzt. Beide Lösungen werden 5 min bei 2000 U/min zentrifugiert. 1 ml der überstehenden Lösung wird mit 5 ml 0,1 n Borsäurelösung (Herstellung siehe²) sowie 0,2 ml Biscyclohexanonoxalyldihydrazon (0,2%ig in 50%igem Äthanol) versetzt und nach 5 min in einem Spektralphotometer bei 600 nm photometriert. — Da einige Nichtaminosäuren ebenfalls eine Farbreaktion geben, kann man zur Kontrolle nochmals 1 ml der Probeflösung mit 0,5 ml 1 m Natriumnitritlösung und 0,5 ml 1 n Essigsäure 10 min im Wasserbad erhitzen. Nach dem Abkühlen neutralisiert man mit 0,5 ml 1 n Natronlauge, gibt 2,5 ml Kupferphosphatlösung hinzu, zentrifugiert und arbeitet weiter wie oben bis zur Anfärbung. — Da durch die Behandlung mit salpetriger Säure die Aminosäuren zerstört werden, ist die Differenz zwischen beiden Extinktionsmessungen ein Maß für den Gehalt an Aminosäuren. Die Auswertung erfolgt mit Hilfe einer Eichkurve, die aus Standardkupfersalzlösung aufgestellt wird. Gewöhnlich sind 2 mMol Aminosäure (= 28 mg NH₂-Stickstoff) 1 mMol Kupfer äquivalent. — Zur *Aminosäurenbestimmung in Blut* gibt man 0,2 ml Blut zu 2 ml 5%iger Trichloressigsäurelösung und zentrifugiert. 0,5 ml der überstehenden Lösung werden mit 0,5 ml 0,25 n Natronlauge sowie 1 ml Kupferphosphatlösung versetzt und wie beschrieben weiterbehandelt.

¹ Analyt. Chemistry **31**, 1179–1180 (1959). Univ. Lincoln, Neb. (USA). —

² Analyt. Chemistry **22**, 760 (1950), vgl. diese Z. **134**, 229 (1951/52).

H. GARSCHAGEN

M. MOTTIER¹ gibt eine ausführliche Beschreibung der Untersuchung von 22 Aminosäuren, Carnosin und Proteinkhydrolysaten auf Aluminiumoxyd-Platten (9×24 cm). — *Arbeitsbedingungen.* Das Aluminiumoxyd für Chromatographie (Merck) wird $\frac{3}{4}$ Std bei 300–500° C aktiviert. Nach dem Alkalisieren des Startpunkts mit 1 n Natronlauge werden die Probeflösungen aufgegeben (0,001 m). Als Laufmittel dient ein Gemisch aus n-Butanol-Äthanol-Wasser (70:30:30 oder 60:40:40). Das Entwickeln dauert bei Zimmertemperatur 6–8 Std.

¹ Mitt.-Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **49**, 454–471 (1958). Eidg. Gesundheitsamt, Bern (Schweiz).

D. JENTZSCH

Der Einfluß von Saponin auf die papierchromatographische Trennung von Aminosäuren. Die bei der papierchromatographischen Trennung von Aminosäuren störenden Wechselwirkungen zwischen Carboxyl- und Aminogruppen treten nach P. EBREY¹ nicht mehr auf, wenn man als Laufmittel nicht wassergesättigtes Phenol verwendet, sondern Phenol, das mit einer 20%igen wäßrigen Saponinlösung gesättigt ist. Es entstehen keine Mehrfachflecken mehr, und es bilden sich keine Molekülverbindungen einzelner Aminosäuren miteinander. Die getrennten Substanzen werden wie üblich mit Ninhydrin angefärbt. Die resultierenden Flecken bleichen langsamer aus als diejenigen gewöhnlicher Phenol-Wasser-Chromatogramme.

¹ Chemist-Analyst **48**, 36 (1959). Univ. Szeged (Ungarn).

H. HARTKAMP

Zur Bestimmung von Cystin mit *p*-Aminodimethylanilin reduziert E. A. ROBINSON¹ zunächst das Cystin und bestimmt dann das gewonnene Cystein. — *Arbeitsweise.* 5 ml Proteinhydrolysat, das zwischen 0,2 und 0,4 mg Cystin enthält und nahezu 1,1 n in bezug auf Salzsäure ist, werden zu 5 ml konz. Salzsäure in ein Kochröhrchen gegeben. Man fügt 0,3 g Zinkstaub hinzu und steckt sofort einen Kjeldahl-Stöpsel auf das Röhrchen. Das Röhrchen wird ab und zu geschüttelt, bis alles Zink gelöst ist (etwa 30 min). Durch Neigen und Drehen des Röhrchens werden die Wandungen abgewaschen. Sobald die Reduktion beendet ist, wird sofort 1 ml der reduzierten Cystinlösung in ein Kochröhrchen gemessen. Hierbei wird eine graduierte Glaspipette („Spazierstock-Pipette“, GALLENKAMP) benutzt, als die Pipette, bei der die Fehlergrenze unter $\pm 1\%$ liegt. 5 ml *p*-Aminodimethylanilin — Reagenslösung (siehe unten) — werden sofort hinzugefügt. Die Mischung wird geschüttelt und dann etwa 4 min stehengelassen. 3 ml Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung (siehe unten) werden hinzugefügt, und ein Kjeldahlstöpsel wird auf den Hals des Kochröhrchens gesteckt. Das Röhrchen wird bis zu 5 cm vom oberen Rand in lebhaft siedendes Wasser 50 min lang getaucht und dann unter fließendem Wasser abgekühlt. Die zurückbleibende braune Lösung wird 2 mal mit 10 ml Isoamylalkohol ausgezogen und die vereinigten organischen Schichten werden 2 mal mit Ammoniak-Ammoniumchloridlösung extrahiert. Nach Filtration der Alkohollösung (Whatman Nr. 1) ergibt sich eine klare blaue Lösung mit schwach roter Fluoreszenz. — *p*-Aminodimethylanilin-Lösung. Man löst 24,0 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ und 8,0 g $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 1 n Schwefelsäure und fügt 0,04 g *p*-Aminodimethylanilinsulfat hinzu. Das Volumen wird mit 1 n Schwefelsäure auf 100 ml gebracht. — *Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung.* 20,0 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ zu 100 ml in 1 n Schwefelsäure gelöst. — *Ammoniak-Ammoniumchloridlösung.* 10,7 g NH_4Cl und 11,2 ml Ammoniak (D 0,880) werden mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt.

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 190—192 (1959). A. R. Davis & Co., Ltd. (England).

JOHANNA SEPP

Faktoren, die die Ultramikrobestimmung von Tryptophan, Kynurenin und ihren Derivaten beeinflussen, untersucht A. A. HAKIM¹. Er stellt fest, 1. daß bei der Chromatographie auf Whatman-Papier Nr. 1 R_f -Werte und Fluoreszenz der Substanzen von einer Vorbehandlung des Papiers (Waschen mit Wasser oder mit 0,05 n Salzsäure) unbeeinflusst bleiben, daß die quantitative Bestimmung dagegen gestört wird; 2. daß die Verwendung verschiedener Puffer bei der Elektrophorese eine Änderung der Ionenbeweglichkeit zur Folge hat und man je nach verwendetem Puffer die eluierende Flüssigkeit (ebenfalls Puffer) ändern muß; 3. daß die Extinktion bei der spektrophotometrischen Messung pH -abhängig ist, und 4., daß Tryptophan durch UV-Bestrahlung zerstört wird.

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 170—176 (1959). Miami Heart Inst., Miami Beach, Fla. (USA).

URSULA BAUMANN

Über die mikrobiologische Bestimmung von Aminosäuren, Vitaminen und Antibiotica berichten H. W. LOY und W. W. WRIGHT¹. Verff. bringen eine zusammenfassende Darstellung der gebräuchlichen Reagensglasmethoden, bei denen das Wachstum der Mikroorganismen oder die Wachstumshemmung beobachtet wird. Die Auswertung kann gravimetrisch, turbidimetrisch, colorimetrisch oder titrimetrisch erfolgen. Bei exakter Einhaltung der Vorschriften sind die Methoden sehr spezifisch und empfindlich und liefern reproduzierbare Werte. Die entsprechenden Reinkulturen der Mikroorganismen sind im Handel erhältlich.

¹ Analyt. Chemistry **31**, 971—974 (1959). Food a. Drug Admin., Washington, D. C. (USA).

E. MÜLLER, Würzburg